UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE PÓS DE Nb A PARTIR DA REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA COM IGNIÇÃO POR PLASMA

MARCIO WILLIANS DUARTE MENDES

Natal, Maio de 2005.

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE PÓS DE Nb A PARTIR DA REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA COM IGNIÇÃO POR PLASMA

MARCIO WILLIANS DUARTE MENDES

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.
Co-orientador: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes.

Natal, Maio de 2005

Aos meus pais e irmãs

AGRADECIMENTOS

Ao professor Clodomiro Alves Jr. pela orientação e paciência;

Ao Professor Uílame Umbelino Gomes pela co-orientação e sugestões ao trabalho;

Ao professor Ângelus Giuseppe pelas discussões;

Ao amigo Antônio Carlos pelo incentivo e grande amizade;

Aos amigos Franciné Alves da Costa, Sergio Renato da Silva Soares e Fátima Pegado pela ajuda nas análises dos resultados;

À Míria Pacheco pela paciência na identificação das fases;

Aos companheiros do laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, em especial a Eduardo, pelas análises granulométricas, Dulcídio, Chibério, Wagner, Ygor e Laurenildo;

A Roberto, Fátima Campos, Manuella, Nierlly, Thércio, Michele, Bruno, Joana, Lucas, Caubi, João Moreno, Juliana, Helton, Adriano, Emiliene, Mariana, Eudes, Marco Antônio, Cristian, Tarcila, Ana Maria, Roseane, Kleber, Elaine, Alex, Rômulo, Marcus Vinícius, Odolberto, Edalmy, Gustavo, Custódio e aos demais membros do LabPlasma.

À Capes pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras..... vi
Lista de Tabelas..... viii
Lista de Símbolos e abreviaturas..... ix
Resumo..... x
Abstract..... xi
1 - Introdução..... 1
2 - Revisão Bibliográfica..... 3
2.1 - Nióbio, histórico e aplicações..... 3
2.2 - Minério de nióbio - Reservas..... 7
2.3 – Métodos de produção..... 9
2.4 – Redução aluminotérmica..... 11
2.4.1 - Entalpia de fusão..... 14
2.4.2 - Energia de ativação..... 14
2.4.3 - Redução aluminotérmica do nióbio..... 15
2.4.5 - Efeito do excesso de alumínio..... 15
2.5 - Combustão auto propagante..... 16
2.6 - Plasma - Introdução..... 18
2.7 - Aplicações do plasma..... 20
2.8 - Fundamentos teóricos - plasma..... 21
2.9 - Bainha catódica..... 25
2.10 - Efeito catodo oco..... 28
3 - Materiais e métodos..... 30
3.1 - Dispositivo experimenta de redução a plasma..... 30
3.2 - Preparação das amostras..... 33
3.3 - Técnicas de caracterização..... 35
4 - Resultados e discussões..... 37
4.1 - Caracterização dos pós de partida..... 37
4.2 - Medidas de temperatura no sistema catodo oco..... 46
4.3 - Análise da Difração de Raios X das amostras reduzidas..... 48
5 - Conclusões..... 58

6 - Sugestões para trabalhos futuros..... 59
7 - Referências bibliográficas..... 60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema ilustrativo do processo de redução calciotérmica em $CaCl_2$ fundido..... 10

Figura 2 Esquema ilustrativo de um forno EBM usado no refino de nióbio a partir da redução aluminotérmica..... 13

Figura 3 Esquema ilustrativo de um forno a plasma usado no refino de nióbio a partir da redução aluminotérmica..... 14

Figura 4 Matéria no estado gasoso e no estado de plasma..... 18

Figura 5 Alcances típicos de temperatura e densidade de elétrons para plasma térmicos e de não equilíbrio..... 19

Figura 6 Curva característica da voltagem x corrente entre dois eletrodos, em uma descarga elétrica em gases..... 22

Figura 7 Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala (ou anormal), apresentando regiões ecuras e luminosas..... 23

Figura 8 Produção de íons na bainha catódica..... 25

Figura 9 Troca de carga na bainha catódica..... 26

Figura 10 Ilustração do efeito catodo oco..... 28

Figura 11 Desenho esquemático do sistema de redução por plasma..... 31

Figura 12 Esquema da rota experimental seguida para o processo de redução..... 34

Figura 13 Distribuição do tamanho médio das partículas de Al..... 37

Figura 14 Difratograma de raios X do pó de Al..... 38

Figura 15 Distribuição do tamanho médio das partículas do Nb_2O_5..... 39

Figura 16 Microscopia ótica do óxido de nióbio CBMM, aumento de 100x 39

Figura 17 Difratograma de Raios X do óxido de nióbio..... 40

Figura 18 Difratograma de Raios X do Nb_2O_5 da FAENQUIL..... 41

Figura 19 Difratograma de Raios X do óxido de nióbio da FAENQUIL calcinado comparado com o óxido CBMM..... 42

Figura 20 Microscopia ótica do óxido de nióbio não calcinado..... 42

Figura 21 Distribuição do tamanho das partículas CB(-5)..... 43

Figura 22 Distribuição do tamanho médio das partículas CB0..... 43
Figura 23 Distribuição do tamanho médio das partículas CB(+5)..... 44
Figura 24 Distribuição do tamanho médio das partículas CB(+10)..... 44
Figura 25 Difratograma das misturas preparadas com o óxido da CBMM. 46
Figura 26 Medida da temperatura de aquecimento/resfriamento do conjunto porta amostra-catodo (sem amostra)..... 47
Figura 27 Medida da temperatura de aquecimento/resfriamento do porta amostra-catodo (com amostra)..... 47
Figura 28 Difratograma de Raios X da redução da amostra com excesso de 10% de Al CB(+10), material do porta amostra (P.A.). (A) sem moer e (B) moído no planetário por cinco minutos..... 49
Figura 29 Difratograma da redução da amostra com excesso de 10% de Al CB(+10), material do catodo, (A) não moído e (B) moído por cinco minutos..... 50
Figura 30 Difratograma da amostra reduzida com excesso de +5% de Al CB(+5), (A) porção não moída e (B) porção moída..... 51
Figura 31 Difratograma da amostra reduzida CB0, quantidades estequiométricas, raspado do interior do catodo e moído por cinco minutos..... 52
Figura 32 Difratograma da amostra reduzida com -5% de Al CB(-5), Porção moída..... 53
Figura 33 Difratograma da amostra reduzida com óxido da FAENQUIL.... 54
Figura 34 Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra FA(-10)..... 55
Figura 35 Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra FA(-5)..... 55
Figura 36 Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra CB(+5)..... 57
Figura 37 Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra CB(+10)..... 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físicas do Nióbio..... 4

Tabela 2 Produção e reservas mundiais de nióbio..... 7

Tabela 3 Principais reservas do nióbio no Brasil (Pirocloro)..... 8

Tabela 4 Especificações da fonte de tensão dc..... 32

Tabela 5 Distribuição cumulativa das partículas do alumínio..... 37

Tabela 6 Distribuição cumulativa das partículas do Nb_2O_5 da CBMM.... 39

Tabela 7 Distribuição cumulativa das misturas Nb2O5 + Al, Nb2O5 da CBMM..... 45

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR..... Aluminothermic Reduction
CBMM..... Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
DNPM..... Departamento Nacional de Pesquisa Mineral
EBM..... Electron Beam Melting
FAENQUIL..... Faculdade de Engenharia Química de Lorena
LTE..... Local Thermal Equilibrium
PM..... Plasma Melting
ppm..... Parte por milhão
RF..... Rádio Freqüência
SHS..... Self-Propagating high Temperature Combustion Syntesis

RESUMO

A redução aluminotérmica consiste na reação exotérmica de um óxido metálico com alumínio para produzir o metal e a escória. O metal fundido extraído dessa reação vem normalmente misturado com partículas de alumina resultante da redução, necessitando de um refino posterior tanto para eliminar as impurezas residuais como também para eliminar porosidades. Visando obter um produto em forma de pó e com tamanho nanométrico ou até mesmo submicrométrico, foi substituída a fonte convencional de calor da reação aluminotermica, onde se utiliza um resistor (ignitor) como fonte de ignição, pelo plasma, que atua de forma mais eficiente em cada partícula da amostra. Nesse trabalho foi utilizado como óxido metálico o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para a reação exotérmica Nb_2O_5 + Al. Foram utilizadas quantidades estequiométricas, subestequiométricas e superestequiométricas de alumínio. O pó de Nb_2O_5 foi misturado com pó de alumínio e moídos em planetário de alta energia por um período de 6 horas. Esses pós foram imersos em plasma que age de forma pontual em cada partícula, transferindo calor, de modo que a reação possa ser iniciada e propagada integralmente para todo o volume da partícula. A mistura de Nb_2O_5 + Al foi caracterizada através da granulometria a laser e difração de raios X (DRX) e o produto da reação obtido foi caracterizado utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as fases formadas foram analisadas por DRX. Nota-se, através da análise dos resultados obtidos, que é possível realizar o processo de redução aluminotérmica por ignição a plasma com partículas finais com tamanhos inferiores ao do óxido original.

Palavras chaves: Redução aluminotérmica; nióbio; plasma; combustão auto-propagante.

ABSTRACT

The aluminothermic reduction consists in an exothermic reaction between a metallic oxide and aluminum to produce the metal and the scum. The extracted melted metal of that reaction usually comes mixed with particles of Al_2O_3 resulting of the reduction, needing of subsequent refine to eliminate the residual impure as well as to eliminate porosities. Seeking to obtain a product in powder form with nanometric size or even submicrometric, the conventional heat source of the reaction aluminothermic , where a resistor is used (ignitor) as ignition source was substituted, for the plasma, that acts more efficient way in each particle of the sample. In that work it was used as metallic oxide the niobium pentoxide (Nb_2O_5) for the exothermal reaction Nb_2O_5 + Al. Amounts stoichiometric, substoichiometric and superestoichiometric of aluminum were used. The Nb_2O_5 powder was mixed with aluminum powder and milled in planetarium of high energy for a period of 6 hours. Those powders were immerged in plasm that acts in a punctual way in each particle, transfering heat, so that the reaction can be initiate and spread integrally for the whole volume of the particle. The mixture of Nb2O5 + Al was characterized through the particle size analysis by laser and X-ray diffraction (DRX) and the obtained product of reaction was characterized using the electronic microscopy of sweeping (MEV) and the formed phases were analyzed by DRX. Niobium powders with inferior sizes to 1 mm were obtained by that method. It is noticed, through the analysis of the obtained results, that is possible to accomplish the aluminothermic reduction process by plasma ignition with final particles with inferior sizes to the original oxide.

Keywords: Aluminothermic reduction, niobium, plasma, SHS.

1. INTRODUÇÃO

O nióbio faz parte do grupo de metais refratários, do qual também fazem parte os elementos Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo e W. Todos apresentam alto ponto de fusão e alta reatividade de onde decorrem uma série de propriedades básicas aplicadas em condições de alta temperatura, alta abrasão e alta resistência ao ataque químico.

Em particular, o nióbio possui papel fundamental na produção de ligas metálicas devido ao seu elevado ponto de fusão (2468°C), elevada resistência ao ataque por certos ácidos como o clorídrico, sulfúrico, acético entre outros, e por apresentar supercondutividade em temperaturas relativamente altas. É aplicado como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, (especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão) em superligas, como a IN 718, que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato, é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio, em cerâmicas eletrônicas e em lentes para câmeras.

Das várias técnicas existentes para sua produção como cloração, hidrometalurgia, calciotermia, redução por sódio metálico e aluminotermia, essa última atualmente é a mais utilizada como método industrial para a produção em alta escala do nióbio e suas ligas [SHARMA et al, 1996]. Nesse processo o nióbio e suas ligas são obtidos através da redução do seu óxido pelo alumínio. O Nb_2O_5 é misturado com alumínio de forma estequiométrica e colocada num cadinho adequado para a reação. No seu interior é imersa uma resistência elétrica que servirá de ignitor da reação. Ao se aplicar uma diferença de potencial suficiente para gerar uma energia capaz de elevar localmente a temperatura para aproximadamente 800^{0}C, dar-se origem a uma reação auto-propagante que consiste em uma reação química heterogênea e suficientemente exotérmica para produzir o produto final da reação, que por sua vez se propaga como uma onda térmica e química, sem necessidade de nenhuma energia adicional, através da mistura heterogênea dos reagentes. A massa fundida final da reação aluminotérmica é constituída, basicamente pelos elementos metálicos puros e Al_2O_3.

Na aluminotermia são obtidas, então, porções que podem ser separadas. A porção que foi reduzida (Nb e ligas de AlNb), a porção oxidada (alumina) além de subóxidos NbO_{1-x}. A porção reduzida consiste em um metal não refinado, sendo então necessário um refinamento que pode ser por forno de feixe eletrônico, electron beam melting (EBM), ou fusão a plasma, plasma melting (PM).

Com o intuito de obter partículas metálicas nanométricas ou mesmo submicrométricas, que podem ser aplicados em catalisadores, uma nova técnica está sendo proposta no presente trabalho. Trata-se do uso do plasma como fonte energética para ignição da reação de partículas micrométricas de Nb_2O_5 misturadas com partículas, também micrométricas, de alumínio. A mistura, preparada de forma estequiométrica, subestequiométrica e superestequiométrica, é moída por moagem de alta energia e levada à câmara de redução.

No ambiente de redução a plasma cada partícula recebe (individualmente) energia suficiente para reagir, através da interação com fótons, elétrons, íons, átomos, moléculas e radicais neutros e energéticos. Iniciada a reação em uma partícula da amostra ocorre então propagação por auto combustão para o interior da partícula. No caso específico desse trabalho a reação de propagação dá-se da superfície para o centro do material a ser reduzido, através de uma onda de combustão.

Este trabalho tem por objetivo geral estudar a reação aluminotérmica do pentóxido de nióbio por ignição a plasma. Os objetivos específicos são verificar o efeito das misturas subestequiométricas, estequiométricas e superestequiométricas no processo de redução e caracterizar os produtos finais (Nb + Al_2O_3) da reação aluminotérmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Nióbio: histórico e aplicações

O elemento químico *nióbio* (Nb) de número atômico 41 foi descoberto na Inglaterra em 1801 por Charles Hatchett, que na época o denominou de *colúmbio* (Cb) em homenagem à América de onde proveio o mineral, *columbita*, do qual o metal foi separado. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de *nióbio* em homenagem a Níobe, deusa das lágrimas, filha do mitológico rei Tântalo. Em 1866, Marignac provou que o *nióbio* de Heinrich Rose era o mesmo *colúmbio* de Charles Hatchett [GUIMARÃES,1988], sendo que o nome *nióbio* foi oficializado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada em 1950. Foi primeiro preparado em 1864 por Blomstrand que reduziu o cloreto de nióbio aquecendo-o em uma atmosfera de hidrogênio, conduz relativamente bem calor e eletricidade, possui alto ponto de fusão, cerca de 2468^{0}C, elevada resistência ao ataque por certos ácidos como o clorídrico (até 35%), sulfúrico (até 95%), nítrico concentrado, fórmico, acético; supercondutividade a temperatura inferior a -264^{0}C. Está apresentada na tabela 1 algumas propriedades físicas relacionadas ao nióbio.

Tabela 1 – Propriedades físicas do elemento químico Nióbio

Fonte:Adaptado de http://myspace.eng.br/quim/quim1_041asp

[Acessado no dia 16/01/2005]

Grandeza	**Valor**	**Unidade**
Densidade	8570	kg/m^3
Ponto de fusão	2468	°C
Calor de fusão	26,4	kJ/mol
Ponto de ebulição	4742	°C
Calor de vaporização	682	kJ/mol
Eletronegatividade	1,6	Pauling
Estados de oxidação	+5, +3	-
Resistividade elétrica	15	10^{-8} Ω m
Condutividade térmica	53,7	W/(m°C)
Calor específico	265	J/(kg°C)
Coeficiente de expansão térmica	0,73	10^{-5}(1/°C)
Coeficiente de Poisson	0,4	-
Módulo de elasticidade	105	GPa
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (CCC)	

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis. A partir da década de 1950, ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade.

As superligas aeronáuticas, projetadas para funcionar por longos períodos em atmosferas oxidantes e corrosivas, submetidos a temperaturas acima de 650°C também utilizam nióbio. Destas, a mais importante é o Inconel 718, IN 718, Introduzida em 1966 e cujo aperfeiçoamento resultou numa família de superligas utilizadas nas turbinas aeronáuticas e estacionárias mais modernas. A quantidade de nióbio contido nessa liga está entre 5 e 5,5 wt% [LIMA et al, 2000]. Seu mecanismo de resistência é a precipitação de um composto intermetálico (Ni_3Nb) na matriz de níquel durante o tratamento térmico. O nióbio foi adicionado para aumentar a resistência da liga às altas temperaturas. Verificou-se que só o nióbio teria a capacidade de impedir uma fratura associada ao envelhecimento por deformação da

liga durante a fabricação de componentes acabados, sobretudo quando fosse submetida à soldagem. Como o nióbio propicia uma resposta mais lenta ao envelhecimento, as tensões nas partes podiam ser termicamente aliviadas da carga antes que ocorresse a fratura [BORDIGNON et al, 2005].

Outro desenvolvimento importante da década de 1950 foi o aço microligado, que responde atualmente por 75% do consumo de nióbio. É utilizado em gasodutos, automóveis, trilho de trem, chapas para cascos de navios, vergalhões para construção civil, estruturas metálicas, torres de transmissão de energia, plataformas marítimas, entre outras aplicações. Estudos conduzidos na Inglaterra na Universidade de Sheffield e na British Steel e nos Estados Unidos, tornaram o aço microligado uma realidade industrial quando a Great Lakes Steel entrou no mercado, em 1958, com uma série de aços contendo cerca de 400 gramas de nióbio por tonelada. A adição de nióbio e o processamento controlado do aço propiciam o refino da microestrutura, resultando em maior resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade e conformabilidade. Nos aços usados na indústria automobilística a presença do nióbio proporciona uma redução de peso do veículo acabado, com conseqüente redução de energia para seu deslocamento (menor consumo de combustível e menor geração de emissões). Alguns aços inoxidáveis, como os utilizados em escapamentos de automóveis, contêm até 0,55% de nióbio.

O nióbio metálico obtido a partir do processo de redução por aluminotermia exige refino em um forno de feixe de elétrons onde impurezas como carbono e o oxigênio são vaporizadas, atingindo níveis residuais de partes por milhão (ppm). O nióbio 99,9% é o insumo base para a fabricação das ligas Nb1%Zr, utilizadas em lâmpadas de alta intensidade para iluminação pública (vapor de sódio), e da liga supercondutora NbTi o principal supercondutor utilizado mundialmente. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem, utilizam magnetos supercondutores feitos com a liga Nb-Ti. Outra liga supercondutora importante é a liga Nb_3Sn que apresenta aplicação em fornos de indução ou escudos para radiações. O nióbio em estado puro, também encontra aplicação em aceleradores de partículas subatômicas.

Sistemas contendo nióbio têm sido fonte de estudos em decorrência de sua atividade catalítica em diversas reações (conversão de hidrocarbonetos, desidrogenação, produção de combustível sintético e antipoluentes) em especial pela sua significativa seletividade e atividade redox [BURCHAM et al, 1999]. Nesse aspecto partículas nanométricas de nióbio desempenham papel fundamental já que apresentam alta área superficial aumentando dessa forma a velocidade das reações de catálise. Pentóxido de nióbio hidratado, $Nb_2O_5.nH_2O$, usualmente denominado de ácido nióbico e fosfato de nióbio, NbPO, possuem fortes propriedades ácidas e são utilizados como catalisadores ácidos. Em particular, ácido nióbico exibe alta performance catalítica para catálise de reações ácidas na qual moléculas de água participam ou são liberadas.

Outras aplicações do nióbio e suas ligas são: cabos anódicos de nióbio platinizados para proteção catódica contra corrosão, nas plataformas marítimas de grandes dimensões e em estruturas de concreto reforçado; lâminas de nióbio puro usado na produção de diamantes sintéticos; componentes de nióbio-titânio resistentes à ignição, usadas por mineradoras, especialmente na exploração de ouro; ligas de NbTi para uso em implantes cirúrgicos; nióbio para os alvos de evaporação usados na indústria de vidro arquitetônico, nas lâminas de barbear e na indústria eletrônica; ligas de NbAl, como por exemplo a liga de Al_3Nb, são aplicadas em turbinas de aviões e em turbinas de gás estacionário devido ao alto ponto de fusão e baixa densidade [FLEISCHER et al,1990]. Compostos do sistema intermetálico NbAl apresentam alto potencial para substituir Ni e superligas à base de Ni, Ti e compostos intermetálicos à base de Fe [CHUNG et al,2002], devido ao alto ponto de fusão, elevada tensão de escoamento em altas temperaturas e baixas densidades 4,5 ;6,9 e 7,3 g/cm^3 para $NbAl_3$, Nb_2Al e Nb_3Al, respectivamente.

2.2 - minério de nióbio – reservas

Os principais minerais desse elemento metálico são a Columbita e o Pirocloro. A Columbita é uma mistura isomórfica entre a niobita [$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$, 40-75% de Nb_2O_5 e 1-42% de Ta_2O_5] e a tantalita [$(FeMn)(TaNb)_2O_6$, 30-40% de Nb_2O_5 e 42-84% de Ta_2O_3] [GUIMARÃES,1988] e [DINIZ,1993]. O segundo mineral, pirocloro, apresenta a seguinte fórmula química $(Ca,Na)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_6(OH,F,O)$. Atualmente, mais de 90% da produção mundial do Nb provém essencialmente do pirocloro. A columbita-tantalita, que até a década de 1960 era a principal fonte de nióbio, passou a importância relativamente secundária, visto que o nióbio era recuperado do processamento do tântalo [DAL et al,1993]. O Nb possui uma freqüência na crosta terrestre de 24g/t, ocupando a trigésima terceira posição na escala de abundância relativa; perfazendo 24 ppm na constituição geral da crosta terrestre [4]. O Brasil é o maior produtor de nióbio do planeta além de possuir as maiores reservas como está mostrado na tabela a seguir.

Tabela 2 - Produção e reservas mundiais de nióbio [DNPM, 2002]

	Reservas (10^3 t)		Produção (t)	
Países	2001	(%)	2001	(%)
Brasil	5.200	91,1	41.772	94,3
Canadá	400	7,0	2300	5,2
Nigéria	90	1,6	30	0,1
Austrália	16	0,3	200	0,5
Total	5.706	100	44.302	100

As reservas medidas de nióbio (Nb_2O_5) aprovadas pelo DNPM totalizam 212.487.575 t de minério, com teor médio de 2,02%, ou 4.302.248 t de nióbio contido. Elas estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (73,11%), Amazonas (25,42%) e Goiás (1,47%). Analisando o total de reservas nacionais de nióbio, o percentual de participação dos Estados, com relação à soma de suas reservas medida, indicada e inferida, aponta em primeiro lugar o Amazonas, cujas reservas

de nióbio representam 87,36% do total do País e estão localizadas no município de São Gabriel da Cachoeira; em Minas Gerais atingem a 12,47%, distribuídas entre os municípios de Araxá (391.993.876 t) e Tapira (21.590.000 t); e em Goiás as reservas de nióbio coluvionar totalizam 0,18%, situadas no município de Ouvidor, com 3.870.047 t, e Catalão, com 1.997.476 t [SILVA, 2001]. Esta apresentada na tabela 3 as principais reservas do mineral Pirocloro existente no Brasil.

Tabela 3 - Principais reservas do nióbio no Brasil (Pirocloro) – Boletim Mineral DNPM, 2001.

Unidades da Federação Municípios	Minério (t)	Teor de Nb_2O_5 (%)
Amazonas	38.376.000	2,85
São Gabriel da Cachoeira	38.376.000	2,85
Goiás	5.867.523	1,08
Catalão	1.997.476	1,58
Ouvidor	3.870.047	0,82
Minas Gerais	168.244.052	1,87
Araxá	146.654.052	2,11
Tapira	21.590.000	0,22
Reserva nacional total	212.487.575	2,02

O estado do Rio Grande do Norte, apesar de não apresentar reservas oficialmente avaliadas, apresentou-se no ano de 1990 como o terceiro maior produtor de columbita-tantalita, tendo sido responsável por cerca de 13% da produção nacional. Os principais municípios potiguares produtores desses minérios são Acari, Carnaúba dos Dantas, Parelhas e Tenente Ananias, perfazendo um total de 50 toneladas de tantalita e 216 toneladas de columbita [DINIZ,1993].

2.3 - Métodos de produção

Entre 1940 a 1960 o nióbio metálico era comercialmente produzido pelo método Balkes [BALKE, 1944] envolvendo reações de redução de Nb_2O_5 e NbC de acordo com a seguinte equação:

$$Nb_2O_5 + 5NbC \Rightarrow 7Nb + 5CO \quad (1)$$

Em temperaturas acima de 1600^0C, a equação acima se processa da esquerda para a direita, onde na prática usa-se um excesso de óxido de nióbio sobre a proporção indicada estequiometricamente. Para produção de NbC faz-se reagir, a elevada temperatura, o óxido de nióbio de elevada pureza com carbono sob forma de negro de fumo. Após a obtenção do carboneto de nióbio esse é misturado ao óxido de nióbio e a mistura é compactada sob pressões entre 157 e 784,5 MPa. Em seguida os blocos compactados são levados a um forno de alto vácuo onde existe uma resistência de grafite com contatos resfriados por água, a temperatura é elevada até 1600^0C e a redução é então processada. Após o término do processo, o forno é resfriado lentamente e é retirada a carga de nióbio parcialmente sinterizada e bastante porosa. O metal obtido é bastante puro, entretanto contém carbono. Kroll [KROLL, et al1948] menciona que mesmo com a redução a 1920^0C sob vácuo de $2,8 \times 10^{-2}$ mbar o produto contém cerca de 2,4% de carbono.

O metal nióbio tem sido produzido com pureza comparável pelo processo carbonitrotérmico [KRISHNAMURTHY, 1991], envolvendo formação de NbN num primeiro estágio e subseqüente metalização por decomposição em alta temperatura sob alto vácuo num segundo estágio. Tanto o método carbonitrotérmico quanto o Balke´s são de simples operação, no entanto ambos envolvem vários passos e essencialmente necessitam de elevadas temperaturas e facilidades de alto vácuo.

Também é possível obtenção de pó de nióbio através da redução calciotérmica, conforme esquema mostrado na figura 1.

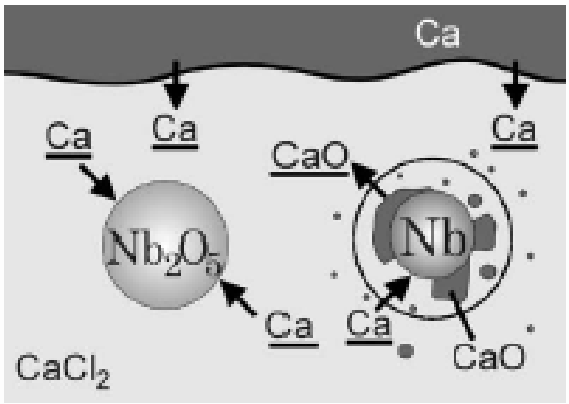

Figura1 - Esquema ilustrativo do processo de redução calciotérmica em $CaCl_2$ fundido [BABA et al,2005]

Porém o alto custo do cálcio, a falta disponibilidade e problemas de manipulação são pontos negativos que impossibilitam o seu uso como agente redutor. A redução por cálcio se dá através da equação química a seguir:

$$Nb_2O_5 + 5Ca \Rightarrow 2Nb + 5CaO \quad (2)$$

Partículas metálicas e o subproduto CaO estão freqüentemente juntos dentro de núcleos metálicos sinterizados. A existência de CaO retarda a redução completa do óxido de nióbio uma vez que ele proíbe a invasão do Ca dentro do óxido. A adição de $CaCl_2$ pode resolver esse problema. O $CaCl_2$ fundido pode coexistir estavelmente com Ca metálico, e dissolver alguns mols de Ca [DOSAJ et al, 1975; FISCHBACH, 1985; STAFFANSSON, 1992] e aproximadamente 20% de molar de CaO [WENZ et al, 1969; PERRY et al,1985] a 1223K.

Uma possibilidade de substituição do cálcio é o magnésio, que está disponível a um valor mais econômico, no entanto, devido ao seu baixo ponto de ebulição e elevado ponto de fusão da escória correspondente também torna-se inviável sua utilização [SHARMA et al, 1996]. Já o alumínio supera o cálcio como agente redutor

devido ao baixo custo, disponibilidade com alto grau de pureza, além de ser de fácil manuseio.

2.4 - Redução aluminotérmica

A redução aluminotérmica conhecida internacionalmente por aluminothermic reduction (ATR) apresenta emprego crescente na produção de metais e ligas. A ATR é uma redução exotérmica, que ocorre com liberação de calor e autogênica, ou seja, ocorre fornecendo apenas a energia de ativação à mistura de óxido metálico e pó de alumínio. Em geral, o calor da reação é insuficiente para a fusão e separação do metal, ou liga produzida, e a escória. Uma das vantagens desse processo é que por ser altamente exotérmica, esta reação pode ser auto sustentada com ou sem pressão. Uma reação aluminotérmica pode ser escrita de forma genérica da seguinte forma:

$$MO + Al \Rightarrow M + AlO \quad (3)$$

A ATR é um processo típico de oxi-redução, no qual um óxido metálico (MO) é reduzido por intermédio do alumínio (Al). Durante este mesmo processo, o alumínio é oxidado. A intensidade do processo de oxi-redução, em reações aluminotérmicas, onde o agente redutor sempre é o alumínio, depende exclusivamente do potencial do agente oxidante. Quanto mais nobre for o metal, maior é a facilidade de reduzir o óxido metálico. Devido a este fato, quanto mais nobre o agente oxidante, maior a intensidade da reação aluminotérmica. Na aluminotermia, o oxigênio necessário à combustão, ou seja, à oxidação, não é retirado do ar, mas sim de um óxido metálico.

O alumínio é um agente redutor facilmente removível durante as etapas de refino, fato este não verificado nas reduções por carbono, silício e cálcio [DARNELL et al, 1958; SANDIM et al, 1995; HABASHI, 19862]. Além disso, a redução aluminotérmica (ATR) produz um óxido (Al_2O_3) com menor ponto de fusão (2045^0C), em comparação aos pontos de fusão dos óxidos de cálcio (CaO, 2615^0C) e de magnésio (MgO, 2800^0C). Quanto menor o ponto de fusão do óxido formado em relação ao ponto de fusão do nióbio, mais fácil será a separação metal-escória [SANDIM et al, 1995].

A redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio está bem estabelecida atualmente como método comercial usado para a produção em alta escala do metal de nióbio e suas ligas [SHARMA et al, 1996].

Nesse processo é obtido um metal não refinado, sendo então necessário um refinamento que pode ser por forno de feixe eletrônico, electron beam melting (EBM), ou fusão a plasma, plasma melting (PM). ATR-Nb seguida de purificação por EBM apresenta algumas vantagens que devem ser consideradas. Entre elas destacam-se:

1. Nb_2O_5 é menos estável que a alumina [ROSENQVIST, 1973];
2. A concentração da maioria das impurezas, metálicas e não metálicas, contidas nos eletrodos é diminuída consideravelmente depois de seguidos passos de EBM [HORMANN, 1988; CONTI, 1987; WILHELM, 1966; KAMAT et al, 1971; SHULZE, 1984]; essa diminuição é essencial para permitir a produção de materiais dúcteis à temperatura ambiente;
3. Um pequeno número de processos, de 3 a 5 passos, são necessários para a produção da liga final.

No forno por feixe de elétrons, cujo esquema está apresentado na figura 2, elétrons são acelerados para um eletrodo de nióbio que está submetido à alta voltagem. A energia dessas partículas é convertida em calor que é necessário para fundir o eletrodo e mantê-lo no estado líquido. As impurezas são evaporadas durante o processo. O metal no estado líquido é solidificado em um cadinho e o lingote purificado é então retirado da base do forno.

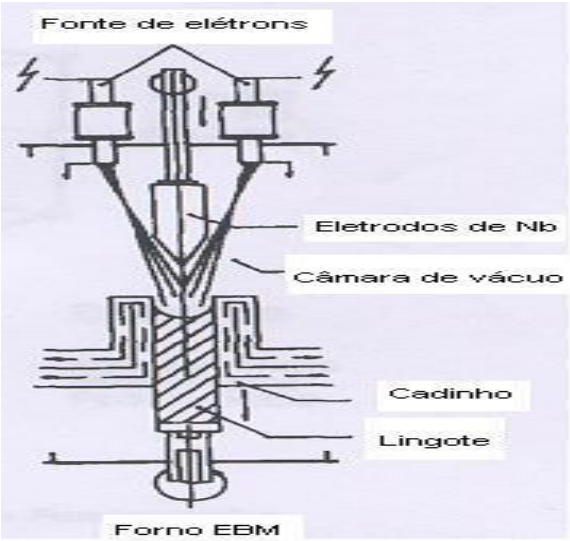

Figura 2 – Esquema ilustrativo de um forno EBM usado no refino de Nióbio obtido a partir da redução aluminotérmica [ECKERT, 1994].

Devido à alta densidade de energia, metais refratários podem ser fundidos em fornos a plasma. Nesse caso a tocha a plasma (que é um dispositivo que transforma energia elétrica em calor transportado por um gás) é direcionada à superfície do metal cru. O produto fundido é refinado por uma segunda tocha a plasma. Este equipamento é utilizado para a produção de ligas binárias como NbTi. O esquema de um forno a plasma esta na figura 3.

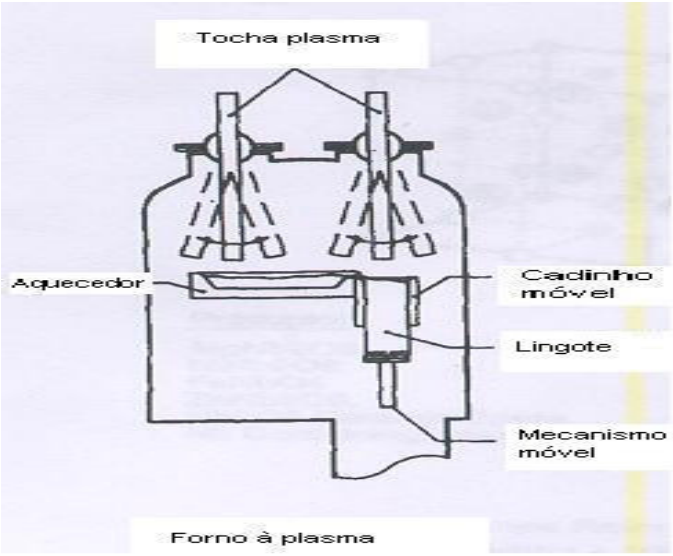

Figura 3 – Esquema de um forno a plasma usado no refino de Nióbio obtido a partir da redução aluminotérmica [ECKERT, 1994].

2.4.1 - Entalpia de Fusão

Todo processo químico envolve uma transmissão de energia geralmente ligada a processos térmicos. A energia desprendida ou gasta é definida como calor de fusão ΔH. Por definição, processos químicos que produzem calor são processos exotérmicos, enquanto processos que consomem calor são chamados processos endotérmicos. Em processos exotérmicos os reagentes cedem energia para o ambiente, portanto ΔH é negativo, enquanto em processos endotérmicos ΔH é positivo. A oxidação destes metais, portanto, é um processo exotérmico, no qual é liberada uma certa quantidade de calor. Em um processo de redução uma quantidade de calor equivalente será absorvida.

2.4.2 - Energia de Ativação

Somente será desencadeada uma reação entre um óxido metálico e alumínio misturado em proporção estequiométrica se houver influência externa. Para que a reação seja iniciada é necessária uma certa "energia de ativação", através do aquecimento da mistura aluminotérmica. A conseqüência deste fato é uma reação de forma explosiva. Atualmente na aluminotermia a energia de ativação é introduzida por um acendedor especial, como por exemplo, um elemento resistivo.

2.4.3 - Redução aluminotérmica do nióbio

A aluminotermia do nióbio segue a seguinte reação química:

$$3Nb_2O_5 + 10Al \Rightarrow 6Nb + 5Al_2O_3 \quad (4)$$

O óxido metálico e o alumínio são preparados na proporção adequada e colocados um recipiente adequado para reação. A reação é iniciada através do fornecimento de calor de um elemento resistivo (ignitor). Iniciada a reação, a propagação de calor propaga a reação pelo volume da amostra. A massa resultante apresenta aspecto fundido sendo constituída basicamente por alumina (Al_2O_3) e nióbio (Nb), entretanto, também é possível a existência de subóxidos de nióbio (NbO e NbO_2) e intermetálicos (AlNb). Como o nióbio é mais denso (8,57 g/cm^3) deposita-se no fundo do molde, essa já é a primeira fase de purificação, formando o eletrodo a ser colocado no forno de feixe eletrônico para subseqüente purificação (segunda etapa de purificação). A remoção das impurezas metálicas e não metálicas ocorre por aquecimento da massa fundida resultante da redução a temperatura de 2300 ^{0}C sob pressão de 10^{-6} kPa. Durante o tratamento de purificação, os subóxidos de nióbio (NbO) e de alumínio (Al_2O) são eliminados em forma de vapor.

2.4.5 - Efeito do excesso de alumínio

Para cálculos da equação (4) usam-se quantidades estequiométricas de Al. Na prática, porém, usa-se alumínio acima da quantidade estequiométrica. Neste aspecto vale a pena à menção dos seguintes pontos: o excesso de Al é benéfico para executar a completa redução de Nb_2O_5, que conduz para um rendimento metálico mais alto; o alumínio não usado na reação de redução dissolve preferencialmente na liga quando escória de alumina, Al_2O_3, é formada [KAMAT et al, 1971]. Dependendo do Al contido, ligas intermetálicas de alumínio podem se formar [HANSEN et al, 1970]; alto excesso de Al diminui o oxigênio total dos eletrodos por diminuição da quantidade de oxigênio intersticial bem como também as inclusões ricas em oxigênio [KAMAT et al, 1971 pag. 2817-23]. Na realidade, a adição de Al diminui a solubilidade do oxigênio no Nb [ZHANG et al,1994]. A

quantidade de inclusões é diminuída provavelmente devido à diminuição do ponto de fusão da liga para alto conteúdo de Al, que permite mais tempo para separação da liga-escória; barras ATR que apresentam alto conteúdo de Al exibem “explosões” intensas durante a purificação por forno de feixe de elétrons, causando um baixo rendimento metálico; Al deve contribuir para o processo de desoxidação durante o primeiro ciclo de EBM através da volatização do seu subóxido Al_2O [KRISHNAMURTY et al, 1981]; o Al residual é facilmente removido por destilação durante EBM devido a sua alta pressão de vapor em relação ao ponto de fusão de ligas de Nb.

2.5 - Combustão auto propagante

Também conhecida por síntese de combustão ou auto-propagação por síntese a alta-temperatura, SHS (Self-propagating high-temperature combustion synthesis). Proposto por Merzhanov em 1967 na ex-União Soviética, mas o mundo só obteve conhecimento dessa técnica no início da década de 1970. O método consiste em uma reação exotérmica que é iniciada por uma fonte externa de calor e torna-se auto-sustentável para produzir o produto final da reação sem necessidade de energia adicional.

A velocidade da frente de combustão depende do sistema e varia de 1 a 250 mm/s. A alta temperatura necessária para síntese (mais de 2000K para compostos inorgânicos e mais de 1000K para compostos intermetálicos) pode ser fornecida pela reação química exotérmica auto-sustentável [MAKINO, 2001].

O processo SHS envolve tipicamente reação entre partículas de um metal e um não metal, ou outro metal com ponto de fusão mais alto. Antes do início da onda de combustão, não são notados os efeitos da reação devido à baixa temperatura e pequena área de contato entre partículas. Porém, como esta matriz de partícula está aquecida pela aproximação da onda de combustão, o metal de ponto de fusão inferior funde primeiro e resulta em uma pasta que consiste em partículas não metálicas (ou metálicas) de ponto de fusão mais alto suspensas no metal fundido.

As vantagens do SHS são seu baixo custo, simplicidade do equipamento e processo rápido. O processo SHS economiza tempo e energia uma vez que ele ocorre em segundos ou minutos comparados com as horas das rotas convencionais

de processamento [LIHRMAN et al, 1995; MERZHANOV et al, 1972; MUNIR, 1988]. Mais de 500 tipos de materiais, incluindo carbetos, silicatos, nitretos, sulfetos, hidretos, intermetálicos, e muitas combinações complexas têm sido sintetizados aplicando o processo de síntese de combustão não só para sistemas sólido-sólido, mas também para sólido-gás e sistemas sólido-líquido [ISMAN, 1993]. Compostos sintetizados por esse método são aplicados como materiais eletrônicos, materiais resistentes ao desgaste, corrosão e calor. Além disso, pode até mesmo ser aplicado à síntese de ligas de armazenamento de hidrogênio e supercondutores de alta temperatura [MUNIR, 1989; MERZHANOV, 1990; VARMA, 1992].

Recentemente, uma variação do processo SHS foi proposta por Gaffet e Bernard [GAFFET et al, 1998; CHARLOT et al, 1999]: a auto-propagação por síntese a alta-temperatura ativada mecanicamente, MASHS. Este método é uma combinação de duas etapas: a primeira é uma ativação mecânica onde pós são moídos por tempo curto em uma determinada energia e freqüência de choques. A segunda é uma reação SHS. Devido a alta taxa de propagação típicas de SHS, MASHS é aplicado com sucesso na elaboração de componentes intermetálicos nanocristalinos de FeAl [BERNARD et al, 1999], $MoSi_2$ [SPECIAL ISSUE. CHARLOT et al, 1999] e Al_3Nb [GAUTHIER et al, Mater Science. A265:117;A272:334.1999].

Existem outras novas variações do método tradicional de SHS que estão expandindo a variação de materiais que podem ser produzidos eficientemente usando a síntese de combustão e a qualidade dos materiais produzidos. As variações incluem a síntese de combustão por leito-fluidizado [LEE et al, 2001], SHS ativado por campo elétrico [XUE et al, 1996], compactação dinâmica por SHS [WANG et al, 1994] e SHS assistido cataliticamente [SHTESSEL et al, 1990; KIM et al, 2001; KOSTOGOROV et al, 1992].

2.6 - Plasma – Introdução

O plasma, freqüentemente considerado como quarto estado da matéria, apesar de raro no nosso planeta, é a substância mais freqüente no universo [ROSSNAGEL, 1989]. Pode-se defini-lo como um gás ionizado constituído de elétrons livres, íons positivos, íons negativos e átomos neutros [ALVES Jr., 2001]. A matéria no estado gasoso e ionizado (plasma) está apresentada na figura a seguir.

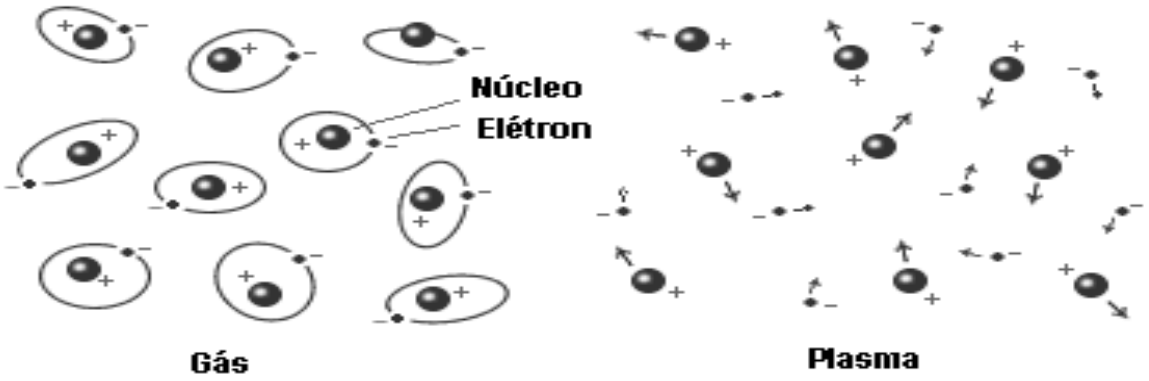

Figura 4 - Matéria no estado gasoso e no estado de plasma.

Plasmas produzidos por descargas elétricas podem ser divididos em duas categorias. A primeira é o plasma térmico ou plasma de equilíbrio, que é caracterizado por apresentar alta densidade de energia e igualdade de temperaturas entre as partículas pesadas (T_h) e os elétrons (T_e), isto é, o estado termodinâmico do plasma aproxima-se do equilíbrio, ou mais precisamente, equilíbrio térmico local (local thermal equilibrium, LTE), esse termo implica que a temperatura de todas as espécies do plasma são as mesmas em áreas localizadas no plasma. Exemplos típicos de plasma térmico são aqueles produzidos por arcos transferidos dc, tochas a plasma ou rádio freqüência (RF) induzido por descargas duplas.

O segundo tipo de plasma é o plasma frio ou plasma de não-equilíbrio, eles são caracterizados por baixa densidade de energia comparada com o plasma

térmico e por grande diferença entre as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas (íons, átomos e moléculas, $T_e >> T_h$). São produzidos por descargas luminosas, descargas RF em baixa pressão e descargas corona.

Cada uma das categorias de plasmas citada acima possui propriedades distintas e dão origem a condições diferentes de processo. De acordo com a figura 5, processos de plasma térmico são caracterizados relativamente por alta densidade de elétrons, ou partículas, da ordem de 10^{23} – 10^{28} m^{-3} com baixa energia,1 – 2eV (1ev corresponde a partículas com temperaturas de cerca de 8000K). Já os plasmas de não-equilíbrio apresentam baixa densidade de elétrons ou partículas, menor que $10^{20} m^{-3}$, e elevada temperatura, da ordem de poucos elétronsvolts.

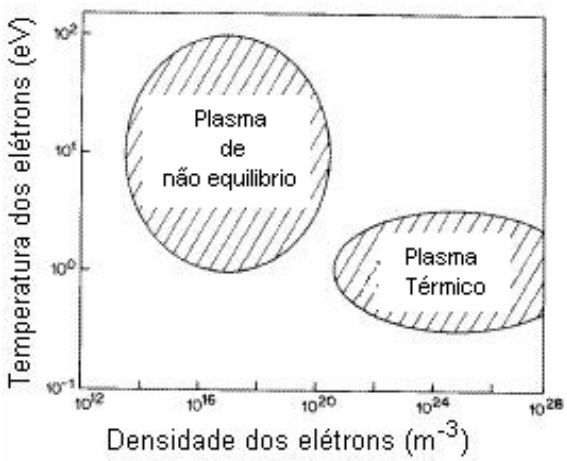

Figura 5 – Alcances típicos de temperatura e densidade de elétrons para plasmas térmicos e de não-equilibrio [BOULOS, 1991]

No seu conjunto o plasma é neutro, já que contém uma quantidade igual de partículas carregadas positiva e negativamente. O plasma possui todas as propriedades dinâmicas de um fluido, como turbulência, por exemplo. Como são formados de partículas carregadas livres, plasmas conduzem eletricidade, eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isto significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais.

2.7 - Aplicações do plasma

Plasma térmico tem sido utilizado no mundo inteiro nos últimos 20 anos em diversos processos industriais, incluindo desde metalurgia (lingotamento contínuo, produção de ferroligas e outros), produção de novos materiais (como zircônia, sílica ultrapura, compósitos) e mais recentemente para o tratamento de resíduos potencialmente perigosos (decomposição de organo-clorados, refusão de cinzas de incineração, tratamento de solos contaminados, tratamento de lixo hospitalar).

Plasmas frios produzidos por descargas elétricas (DC ou RF) são amplamente utilizados em indústria para processamento de uma variedade de superfícies e técnicas como deposição química a vapor de plasma assistido (PACVD) e limpeza de superfícies. O plasma facilita a criação de espécies reativas, diminuindo a temperatura de processo quando comparado com métodos convencionais. Isto é requerido em muitas aplicações [BUDTZ-JORGENSEN et al, 2000].

A utilização de descarga de plasma é um dos novos desenvolvimentos na área de esterilização. Esta técnica apresenta algumas vantagens quando comparada com as técnicas de calor seco e calor úmido rotineiramente utilizadas em Odontologia. As principais vantagens são as baixas temperaturas, o menor tempo de esterilização e a pureza ecológica, sendo este método efetivo na destruição de bactérias e de vírus [UENO et al, 2000].

O plasma também apresenta utilização no corte de materiais como aço inoxidável, alumínio e cobre. A grande vantagem do plasma é a maior velocidade de corte, esta característica e o fato dos equipamentos de corte a plasma estarem atualmente muito mais baratos, levou o processo plasma a ser também economicamente viável para o corte dos aços carbono e baixa liga. Desta forma, o corte plasma passou a ser uma importante alternativa ao método convencional, o oxicorte. Os gases usualmente utilizados para corte plasma são ar, argônio, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, assim como misturas destes gases.

Processos a plasma possuem também aplicações industriais em meio ambiente no tratamento de solos contaminado por petróleo, óleo, gasolina, PCB, benzeno, tolueno, compostos organo-clorados. Sendo processos competitivos

economicamente, não causam problemas ambientais (como os métodos tradicionais na qual podemos citar: centrífugas, incineração, cimenteiras, que apresentam grandes restrições ambientais e custos elevados), são processos limpos, os solos tratados são completamente recuperados.

Tocha de plasma tem sido aplicada em fornos siderúrgicos com o objetivo de reduzir o consumo de coque metalúrgico, um agente redutor obtido de carvões minerais que estão com reservas cada vez mais limitadas. Para isso estão, desenvolveram um processo de superaquecer o vento via tocha de plasma colocadas na ventaneira do forno. Tal processo possibilitou uma economia de coque da ordem de 260 Kg/t de aço, com eficiência de conversão de energia de 80% [GENTILE,1987].

2.8 - Fundamentos teóricos – Plasma

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre um anodo e um catodo contidos em um recipiente hermeticamente fechado a uma pressão suficientemente baixa, elétrons são acelerados pelo campo elétrico existente entre os eletrodos para o anodo e colidem com outros átomos do gás ionizando-os através da seguinte equação:

$$e^- + G^0 \rightarrow G^+ + 2e^- \quad (5)$$

onde G^0 é o átomo do gás no estado fundamental e G^+ representa um íon desse gás.

O catodo sofre um bombardeio iônico liberando assim elétrons secundários, essas partículas por sua vez são aceleradas pelo campo elétrico e colidem com outros átomos e moléculas do gás produzindo, dessa forma, novos íons. Esses íons criados pelos elétrons secundários são novamente acelerados em direção ao catodo produzindo novos elétrons secundários. Este processo continua até que a descarga se torne auto-sustentável, ou seja, não será mais necessária uma fonte externa de energia, porque o íon gerado é acelerado para o catodo, produzindo novos elétrons secundários, que por sua vez produzirão novos íons. Esse fenômeno é conhecido como descarga ou região anômala. Está mostrado na figura 6 a curva da tensão pela corrente entre dois eletrodos.

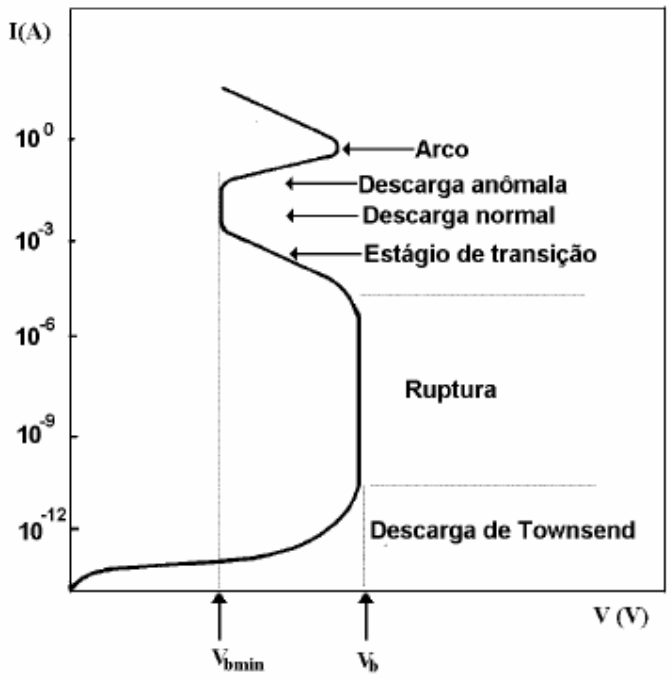

Figura 6 - Curva característica da voltagem x corrente entre dois eletrodos, em uma descarga elétrica em gases [ALVES Jr, 2001].

Para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do catodo será substancial e a emissão termoiônica contribuirá sensilvelmete para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, originando o arco elétrico [ALVES Jr, 2001]. Na descarga luminescente anômala existe uma série de espaços escuros e luminosos que variam de acordo com o tipo de gás, pressão, dimensões do reator e material dos eletrodos como é mostrado na figura 7.

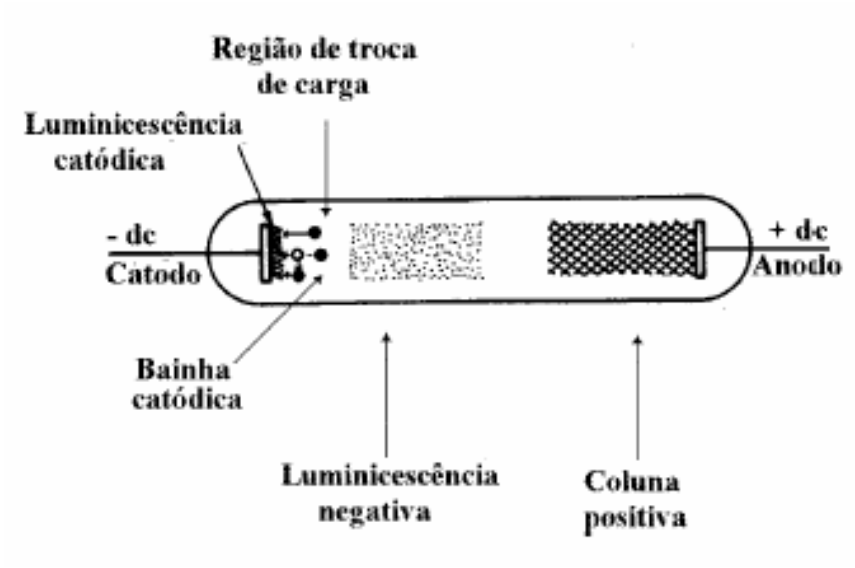

Figura 7 - Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente Anômala (ou anormal), apresentando regiões escuras e luminosas [ALVES JR., 2001].

A região luminosa próxima ao catodo é chamada de luminescência catódica, a cor dessa zona luminescente é característica do material do catodo. Logo após existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. A seguir existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (catodo e bainha) é responsável pela quase totalidade da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, neste espaço ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários. Finalizando temos a presença da coluna positiva acompanhada pela região anódica. Os principais fenômenos que ocorrem na região de luminescência negativa, ionização, excitação, relaxação ou emissão, dissociação e recombinação, são provenientes de colisões elétrons – moléculas, e são responsáveis pela criação das espécies reativas.

A ionização consiste na colisão entre um elétron energético que remove um elétron de uma espécie neutra do gás produzindo um íon e dois elétrons.

$$e^- + G^0 \rightarrow 2e^- + G^+ \quad (6)$$

Onde:

G^0 é o átomo/molécula do gás no estado fundamental;

G^+ é um íon desse gás e

e^- é um elétron.

A excitação ocorre quando a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização. Poderá, então, haver excitação através da transferência de energia.

$$e^- + G^0 \rightarrow e^- + G^* \quad (7)$$

Onde:

G^* é o átomo do gás no estado excitado.

O processo de relaxação ou emissão acontece quando moléculas ou átomos encontram-se em estado excitado instável e tendem a retornar ao seu estado fundamental ou de menor energia, resultando na emissão de fótons.

$$G^* \rightarrow G^0 + h\upsilon \quad (8)$$

Realiza-se o fenômeno de dissociação quando há formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, através colisão de moléculas com elétrons energéticos.

$$e^- + G_2 \rightarrow e^- + G + G \quad (9)$$

$$e^- + G_2 \rightarrow e^- + G^* + G \quad (10)$$

$$e^- + G_2 \rightarrow e^- + G^+ + G^* \quad (11)$$

Onde:

G_2 : molécula do gás

A recombinação é o inverso da ionização, ou seja, um elétron coalesce a um íon positivo e forma um átomo neutro. Para satisfazer os requerimentos de conservação da energia, a recombinação ocorre em uma colisão a três corpos [RAYZER, 1997].

Na faixa de pressões do gás utilizado na descarga elétrica, este terceiro corpo é a parede do reator.

$$e^- + G^+ \rightarrow G^0 \quad (12)$$

2.9 – Bainha catódica

O catodo é a fonte dos elétrons secundários que, por sua vez, são acelerados para a região de luminescência negativa pela ação da queda de potencial existente na bainha catódica onde colidirão com elétrons primários, átomos e moléculas produzindo a ionização necessária para a manutenção da descarga [RAIZER, 1997]. Estes elétrons apresentam alta energia cinética proveniente do forte campo elétrico existente nessa região. Devido a essa elevada energia a seção de choque elétrons-moléculas é pequena ocorrendo poucas colisões de ionização e excitação, por esse motivo, a bainha catódica é escura comparando-a com outras regiões luminescentes. Outros elétrons, provenientes também da bainha catódica, podem produzir colisões ionizantes com as espécies neutras do gás antes de chegar na luminescência negativa. Os fenômenos citados estão ilustrados na figura 8.

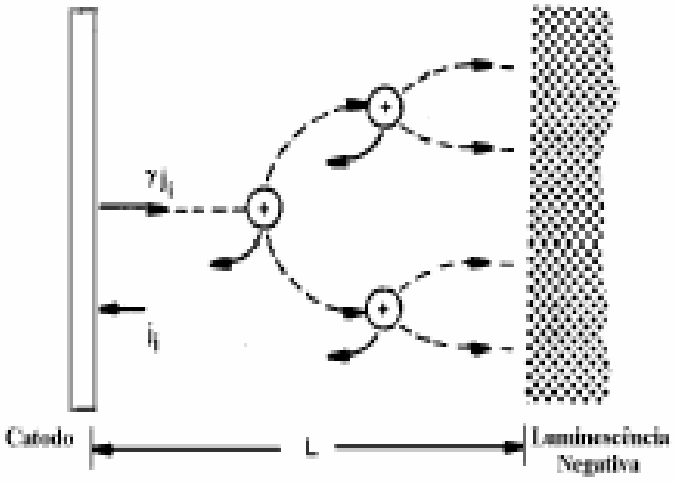

Figura 8 - Produção de íons na bainha catódica [ALVES Jr, 2001].

Outro evento que pode ocorrer na bainha catódica é a troca de carga. Um íon, oriundo da luminescência negativa, chega à fronteira da bainha catódica com uma energia cinética desprezível quando comparada com a queda de tensão da bainha.

Normalmente os íons colidem (com energia equivalente à queda de tensão da bainha catódica) antes de chegarem ao catodo, quando esta colisão se dá entre um íon e um átomo ou uma molécula neutra, pode ocorrer transferência de carga, deixando o íon neutralizado e a espécie neutra ionizada, como está mostrada na figura 9. O resultado desse choque é que o íon rápido torna-se um átomo (ou molécula) rápido e o átomo (ou molécula) lento torna-se um íon lento [ALVES JR, 2001].

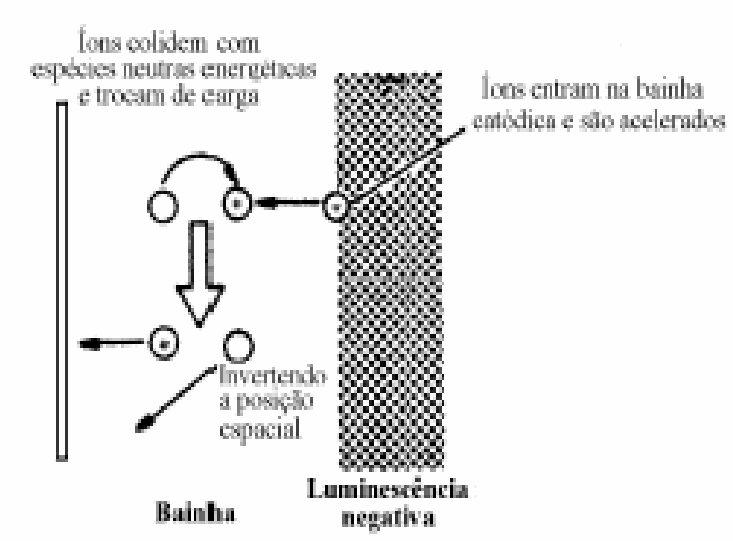

Figura 9 - Troca de carga na bainha catódica. [ALVES Jr, 2001]

Esse novo íon gerado a partir da colisão é acelerado em direção ao catodo promovendo o sputtering. Para a descarga auto sustentar-se, cada íon que neutralizado deve ser substituído por outro, gerado numa colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso não isso ocorra, o catodo drenará os íons da luminescência negativa neutralizando-os e extinguindo a descarga [ALVES Jr, 2001].

Sobre o catodo ocorrem todos os fenômenos de interesse na redução de óxidos por plasma. Dentre eles destacam-se: o aquecimento, emissão de elétrons secundários e sputtering da superfície, entre outros.

No aquecimento grande parte da energia das partículas que atingem o catodo, entre 70 e 90%, é transformada em calor [AHMED, 1987; RUSSET, 1991], no caso específico desse trabalho, essa energia térmica é utilizada no aquecimento do pó. A outra parte da energia é dissipada por radiação, convecção ou condução

para a parede e o meio de reação. Diferentemente dos demais processos de aquecimento, que transmitem calor através de radiação e/ou condução, o plasma o faz por colisão das partículas, ou seja, por transferência de momento do íon para o material [MORTIMER et al, 1972]. O aquecimento e a temperatura desejada podem ser alcançados através de um ajuste dos diversos parâmetros de trabalho como: tensão, pressão, corrente e fluxo do gás.

A emissão de elétrons secundários ocorre quando partículas incidem sobre uma superfície e ejeta elétrons que estão ligados a átomos da superfície do material. O número de elétrons ejetados por partículas é chamado de taxa de emissão de elétrons secundários e sua emissão dá-se por bombardeamento [CHAPMAN, 1980]. O bombardeamento de elétrons acontece no anodo e nas paredes da câmara e não existe no catodo que possui apenas bombardeamento de íons.

O sputtering da superfície é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas [HUDIS, 1973]. Os íons que colidem com uma superfície sólida transferem energia para os átomos situados na superfície do material, estes por sua vez, adquirem energia suficiente para vencer a energia de ligação da rede cristalina e são expelidos, por sputtering, com uma trajetória adequada. Define-se taxa de sputtering (Y) como sendo o número de átomos ejetados da superfície por íon incidente. A taxa de sputtering é dada por:

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{(M_i M_t)^2} \frac{E}{U_0} \qquad (13)$$

onde M_i é a massa do íon incidente, Mt é a massa do átomo do alvo, E é a energia do íon incidente, U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α é uma constante de proporcionalidade. A taxa de sputtering depende da massa relativa dos átomos dos projéteis e do alvo, da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, material do alvo, ângulo de incidência das partículas, morfologia da superfície e pressão do gás [ALVES JR et al, 1993].

2.10 - Efeito catodo oco

O efeito catodo oco ocorre em duas superfícies paralelas polarizadas catodicamente e posicionadas a uma distância pequena [SILVA et al, 2005]. Pode ser obtida através das seguintes geometrias: por duas placas paralelas, por um tubo cilíndrico ou até mesmo por um fio em forma de espiral. Está ilustrado na figura 10 o efeito catodo oco.

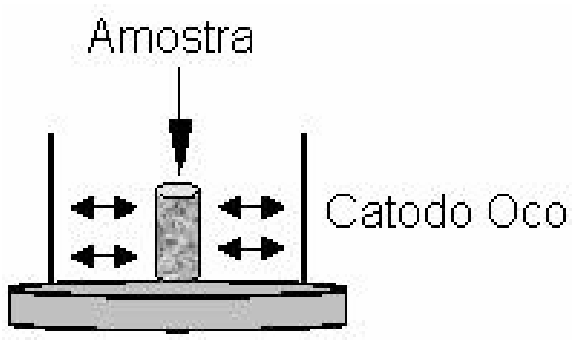

Figura 10 – lustração do efeito catodo oco [SILVA, 2005].

A perda de elétrons nessa configuração é pequena porque eles são repelidos pela parede do catodo, carregada negativamente, e ficam oscilando entre a amostra e a parede. A densidade de plasma, isto é, a concentração de elétrons aumenta e alcança valores de aproximadamente $10^{12}cm^{-3}$ [MORGNER et al, 1998]. Como conseqüência, a produção de íons e a densidade do fluxo de íons sobre a superfície aumentam. Dependendo da distância de separação entre a amostra e a parede do catodo, da pressão do gás e da densidade do plasma, o gás dentro do catodo pode ser aquecido a temperaturas extremamente altas afetando a temperatura de superfície da amostra tratada.[ALVES Jr et al, 2003]

O efeito catodo oco pode ser indesejável quando se está tratando peças com geometrias complexas ou peças com furos, onde podem ocorrer heterogeneidades na superfície tratada. Nessas regiões verifica-se um seperaquecimento da peça e conseqüentes diferenças microestruturais da camada tratada [VILAR, 2004]. Esses efeitos são causados pelo ambiente complexo e hostil (presente no plasma) que inclui interações com fótons, bombardeamento por elétrons, íons, átomos, moléculas

e radicais neutros e energéticos. Grande parte da energia introduzida pelo bombardeamento das partículas é usada no aquecimento do material, produzindo pressões e picos térmicos. Por exemplo, foram calculados picos de 3283 K e pressões de 1,3 x 10^{10} Pa (1,2 x 10^{5} atm) por 7 x 10^{-11}s de duração para partículas com energia de 100 eV [TSAI et al, 1987].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de alumínio utilizado foi fornecido pela companhia Belgo-Mineira. Dois pós de pentóxido de nióbio foram usados neste trabalho. Um deles foi fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) e outro pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Os pós foram caracterizados por granulometria a laser e por difração de raios X. O equipamento utilizado para a granulometria foi o Cilas 920 com faixa de 0,3 a 400 μm e trinta classes de tamanho de partículas. Para a DRX foi usado um equipamento Shimadzu, modelo Lab X xrd-6000.

3.1 - Dispositivo experimental de redução em plasma

O equipamento de redução de óxidos desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma (Labplasma) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) está apresentado na figura 11.

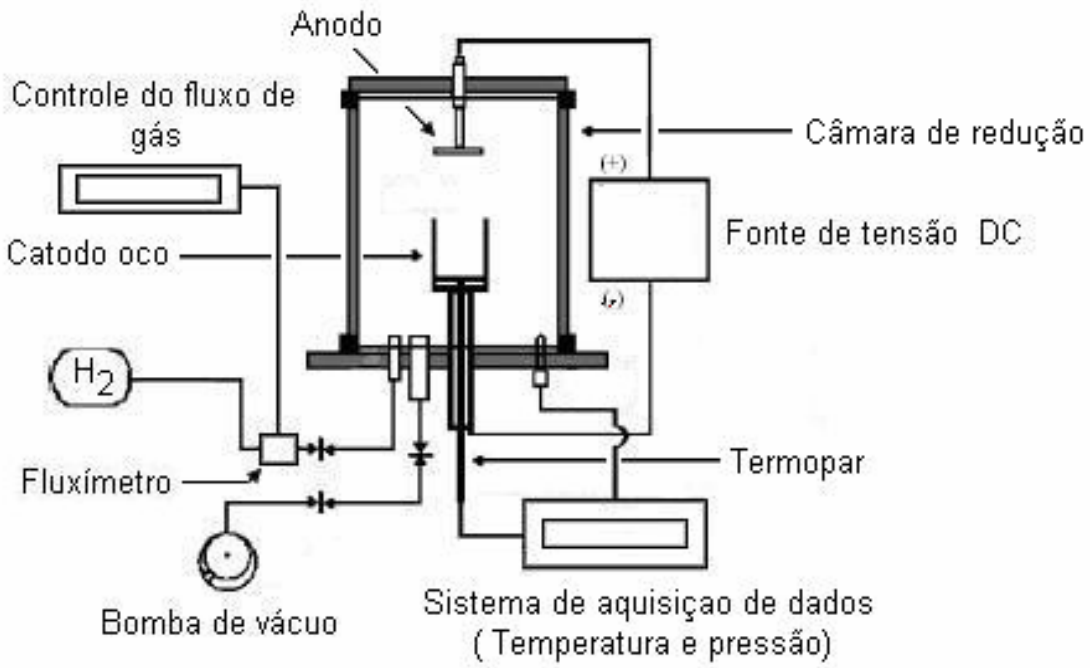

Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de redução por plasma

O dispositivo de redução a plasma utilizado neste trabalho é composto basicamente de uma câmara hermeticamente fechada, que possui em seu interior um anodo e um porta amostra na forma de copo (catodo oco) com 19 mm de diâmetro por 25 mm de comprimento sendo à distância entre esses elementos de 110 mm; uma fonte de tensão DC; um sistema de vácuo e de alimentação de gases. As variáveis do processo são controladas e monitoradas por instrumentos de medição como medidores de pressão, termopar e multímetros.

A câmara de redução consiste de um tubo de borosilicato com 90 mm de diâmetro por 120 mm de altura e dois flanges de aço inox, um inferior na qual existem três furos: um para entrada de gás, outro para o sistema de vácuo, para o termopar e o último para o sensor de pressão.

No flange superior é conectado um terminal positivo. A vedação entre os flanges e o vidro é realizada através de duas gaxetas de borrachas com perfil em ”L”.

A fonte de tensão DC é ajustável por um variac cuja saída controla a tensão de entrada do sistema que é fornecida pela rede elétrica de 220V. Suas especificações estão apresentadas na tabela 4. O sistema de retificação é alimentado pelo secundário do transformador principal e é composto por quatro

etapas de retificação ligadas em série. A corrente de saída é limitada por um resistor ligado em série com a câmara. O valor da corrente e da tensão são monitoradas por multímetros digitais.

Tabela 4 - Especificações da fonte de tensão dc.

Tensão da fonte	220 V / 60 Hz, ± 10%
Corrente de entrada máxima	5,5 A
Tensão de saída máxima	1000 V
Corrente de saída máxima	1 A
Fonte de ondulação	< 1%

A leitura da pressão no interior da câmara foi medida com o auxílio de um sensor de membrana barometricamente compensado, marca CG3.

O sistema de vácuo possui uma bomba mecânica rotativa modelo MLW que é ligada à câmara de redução por mangueiras de borracha. A válvula de diafragma modelo SP10K da Edwards, de acionamento manual, realiza o isolamento entre a câmara e a bomba e permite controlar manualmente a pressão interna do sistema. O fornecimento de gás é realizado através de um cilindro contendo hidrogênio (H_2) de elevada pureza. O fluxo é controlado através de um fluxímetro digital MKS modelo 247 que permite uma vazão do gás constante durante todo o processo.

3.2 – Preparação das amostras

Dois tipos diferentes de amostras foram preparados para cada tipo de óxido de nióbio usado.

Amostras com óxido de Nióbio (CBMM)

Os pós de Nb_2O_5 e de Al foram pesados em cinco diferentes proporções: CB0 – proporção estequiométrica, contendo 5g de Nb_2O_5 e 1,69g de Al; CB(-5) - proporção subestequiométrica, contendo 5% em peso a menos de alumínio e CB(+5) e CB(+10) – proporções superestequiométricas, contendo 5% e 10% em peso, respectivamente, a mais de Al. Os pós foram colocados dentro de um cadinho de alumina com três esferas de 12 mm de diâmetro e levado ao moinho planetário Micro Mill Fritsch Pulverisette 7 por um período de 6 horas, com rotação 5 na escala de 0 a 10 do equipamento. A moagem foi realizada a seco e após o período de 6 horas notou-se a presença de material colado na parede do cadinho. Em seguida o material foi retirado, pesadas porções de 0,5 g em uma balança digital modelo Analytical Standart 120 (AS 120) da Ohause e inseridas diretamente no catodo do reator a plasma para a redução.

Amostras com Óxido de Nióbio (FAENQUIL)

O pó de Nb_2O_5 usado não foi calcinado. Portanto é de baixa cristalinidade. Os pós de Nb_2O_5 e de Al foram pesados nas mesmas proporções mencionadas no caso anterior e moídas nas mesmas condições. Foram preparadas as amostras FA(0), proporção estequiométrica, FA(-5) e FA(-10), proporções subestequiométricas, contendo 5% e 10% em peso, respectivamente, a menos de Al.

Porções de 0,5 g de cada amostra foram prensadas em uma matriz de aço de cavidade cilíndrica para produzir compactos cilíndricos com diâmetro de 9,5mm com pressão de 240 MPa. Estes compactos foram em seguida colocados no catodo do reator de plasma para redução.

Redução em Plasma

Com as amostras no interior do catodo oco a câmara foi fechada e o sistema de vácuo ligado até que se atingisse a pressão de 4mbar. O fluxo de H_2 foi aberto e regulado em 16sccm (standard centimeter cubic per minute). Em seguida, fecha-se a válvula de vácuo, permitindo-se a elevação da pressão até 15 sccm, seguindo-se da abertura da válvula para a pressão retornar a 4mbar. Isto foi feito para purgagem da câmara de reação. O processo de purgagem nada mais é do que garantir que somente o gás de trabalho esteja presente no interior da câmara. Após a estabilização da pressão, uma diferença de potencial na faixa de 350 a 450V é aplicada entre os eletrodos para se iniciar a descarga luminescente. Esta voltagem é elevada gradualmente até que se note o início da reação, caracterizado pelo brilho intenso seguida de uma "explosão" da amostra. Assim que a temperatura de ignição é atingida, a fonte de potência é desligada e o sistema resfria sob fluxo de hidrogênio. Na Figura 12 está apresentada o esquema com as duas rotas experimentais seguidas nesse trabalho.

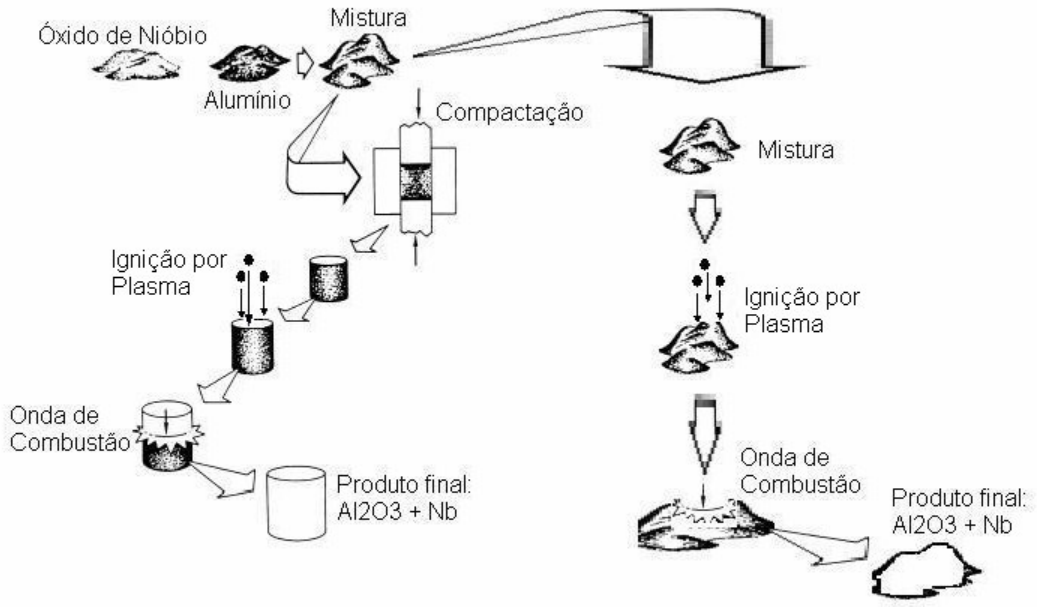

Figura 12 – Esquema da rota experimental seguida para o processo de redução.

3.3 - Técnicas de caracterização

Caracterização das amostras reduzidas

As amostras reduzidas foram caracterizadas por difração de Raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia de elétrons dispersiva (EDS).

As amostras reduzidas a partir das amostras compactadas (amostras feitas com o óxido de nióbio FAENQUIL) estão na forma de aglomerados que podem ser facilmente pulverizados com uma espátula. Essas porções reduzidas não foram moídas para análise de DRX.

O mesmo ocorre às partes das amostras na forma de pó (amostras feitas com óxido de nióbio CBMM) que permanecem na base do catodo após a redução. No entanto, as partes que aderem à parede do catodo são bastante resistentes. Essas duas porções foram analisadas separadamente e comparadas entre si. Tanto a porção que adere à parede interna do catodo quanto a que fica na base do porta amostra foram analisadas, moídas e não moídas, por DRX.

Microscopia ótica

Utilizada para caracterizar os pós de partida, Al e Nb_2O_5. O equipamento usado foi o Olympus BX60M.

Difração de Raios X

O objetivo da análise de DRX é identificar as fases presentes nos pós de partida (Nb_2O_5 e Al), na mistura (Nb_2O_5 + Al) e no produto da reação. O equipamento de difração de Raios X é da marca Shimadzu, modelo Lab x xrd-6000, com tubo de radiação CuKα. A varredura (2θ) utilizada foi de 20^0 a 80^0 com passo de 0,02 e tempo por passo de 2 graus por minuto.

Microscopia eletrônica de varredura

Foi usada para verificar características superficiais das amostras reduzidas, bem como analisar a composição elementar e o tamanho das partículas reduzidas. O microscópio eletrônico é da marca Shimadzu SSX 550 Superscan e possui associado um sistema de microanálise por Raios X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os Raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e quando processadas identificam a energia dos raios-X característicos e conseqüentemente seus elementos químicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização dos pós de partida

Está relatada na Figura 13 a curva de distribuição de tamanho de partícula feita por espalhamento LASER para o pó de alumínio da Belgo-Mineira. Pode-se observar, na tabela 5, que até 50% das partículas apresentam diâmetro menor que 40,94 µm. Já a figura 14 exibe a difração de raios X do alumínio. Apenas linhas de difração do alumínio são detectadas.

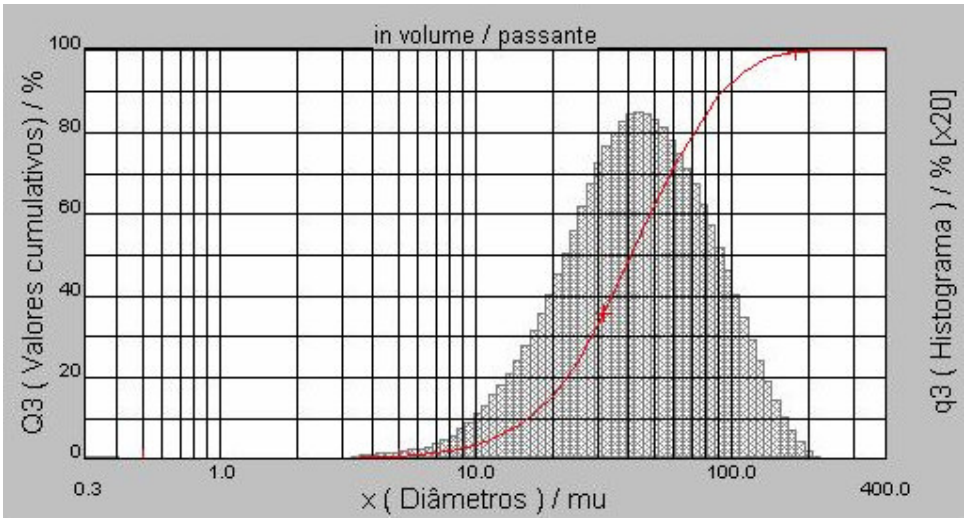

Figura 13 - Distribuição de tamanho das partículas de Al.

Tabela 5 – Distribuição cumulativa das partículas do alumínio

Diâmetro a 10%	15,90 µm
Diâmetro a 50%	40,94 µm
Diâmetro a 90%	93,24 µm

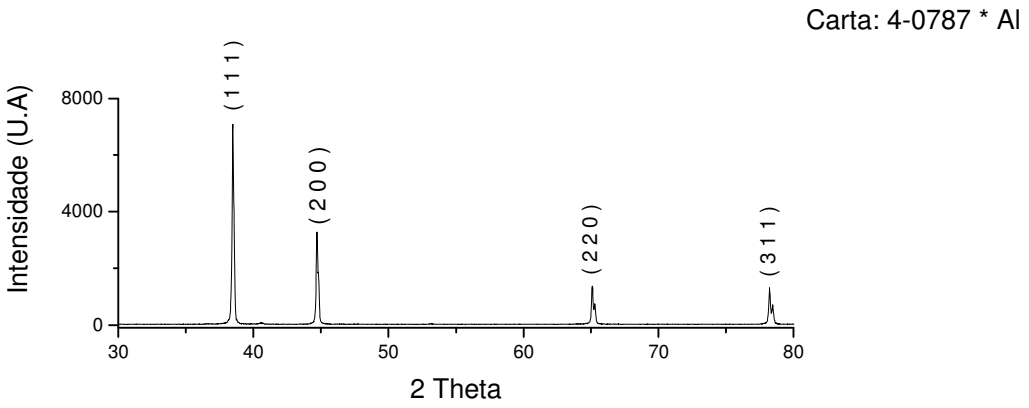

Figura 14 - Difratograma de raios X do pó de Al

Óxido de Nióbio (CBMM)

Está exibida na Figura 15 a curva de distribuição de tamanho de partículas deste pó e na Figura 16 a sua respectiva microscopia ótica. Este pó possui uma distribuição bimodal de tamanho de partículas e é mais fino de que o pó de alumínio. A distribuição cumulativa para esse pó revela que até 50% das partículas apresentam diâmetro menor que 12,08 μm, como esta mostrada na tabela 6.

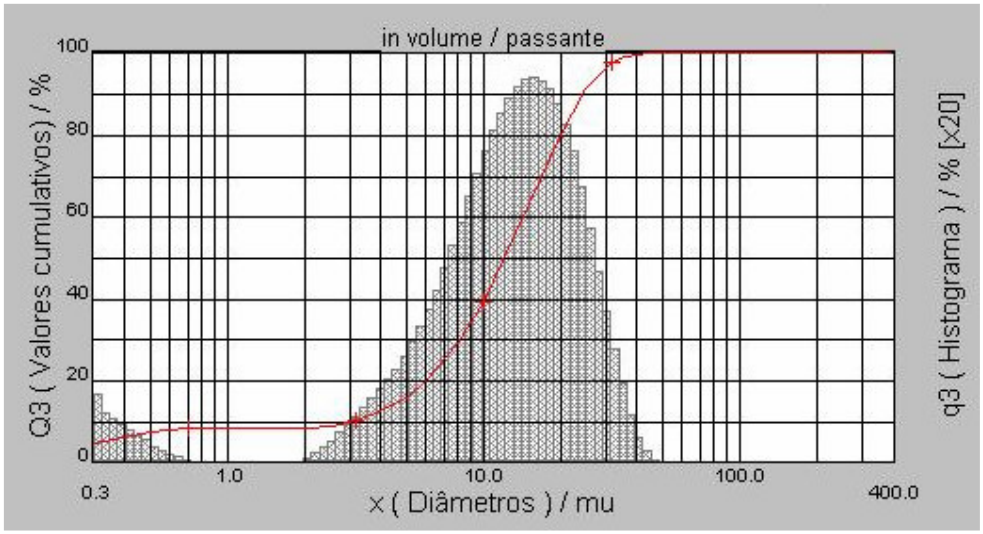

Figura 15 - Distribuição de tamanho das partículas do Nb_2O_5.

Tabela 6 – Distribuição cumulativa das partículas do Nb_2O_5 da CBMM.

Diâmetro a 10%	3,07 µm
Diâmetro a 50%	12,08 µm
Diâmetro a 90%	24,33 µm

Figura 16 - Microscopia ótica do óxido de nióbio CBMM, aumento de 100x.

A figura 17 exibe o padrão de difração de Raios X deste pó. Suas linhas de difração correspondem aquele dado pela ficha JCPDS 37-1468.

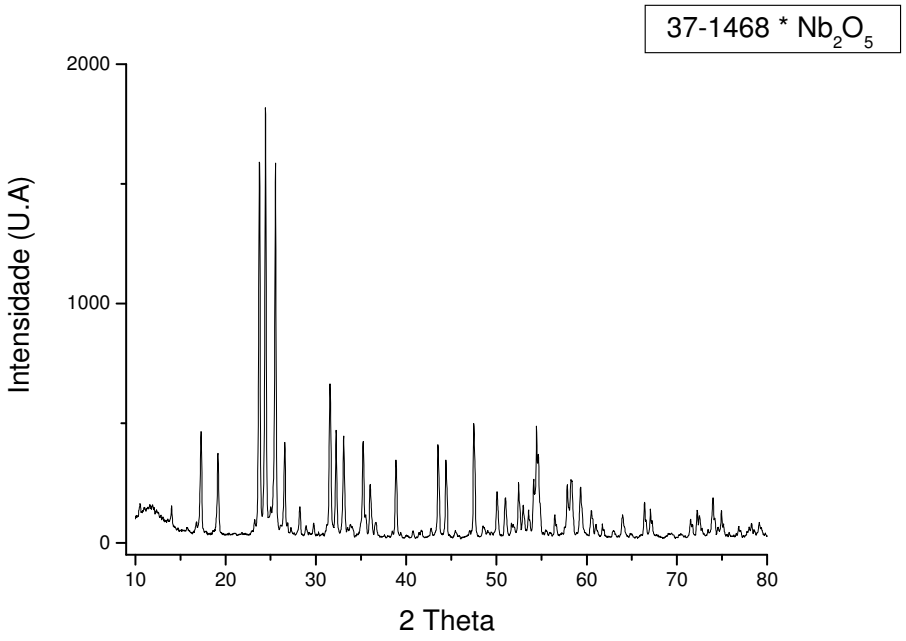

Figura 17 - Difratograma de Raios X do óxido de nióbio

Óxido de Nióbio (FAENQUIL)

Na Figura 18 está o padrão de difração de raios X deste pó. Percebe-se pelos picos largos e de baixa intensidade que esta fase não se encontra bem cristalizada. Este pó foi então submetido a uma calcinação em atmosfera ambiente em 1000°C por três horas e seu difratograma foi novamente tomado, sendo exibido na Figura 19. Nota-se claramente que ao sofrer cristalização suas linhas de difração correspondem àquelas do pó CBMM. Na figura 20 está apresentada uma microscopia ótica do óxido não calcinado.

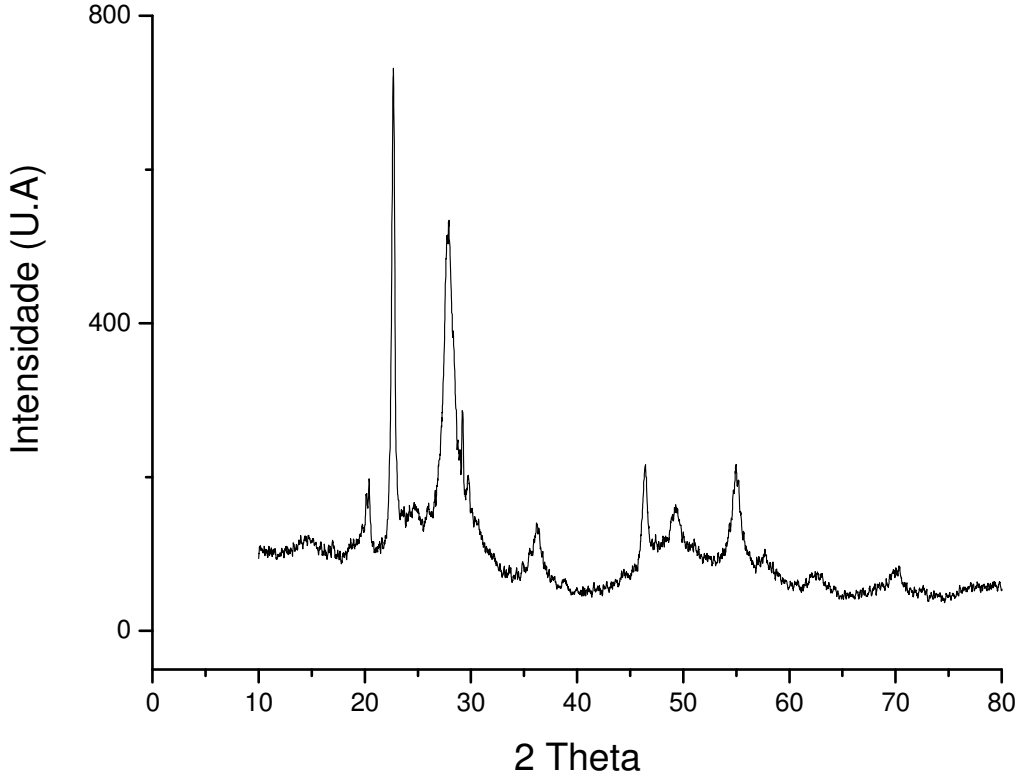

Figura 18 - Difratograma de Raios X do Nb_2O_5 da FAENQUIL

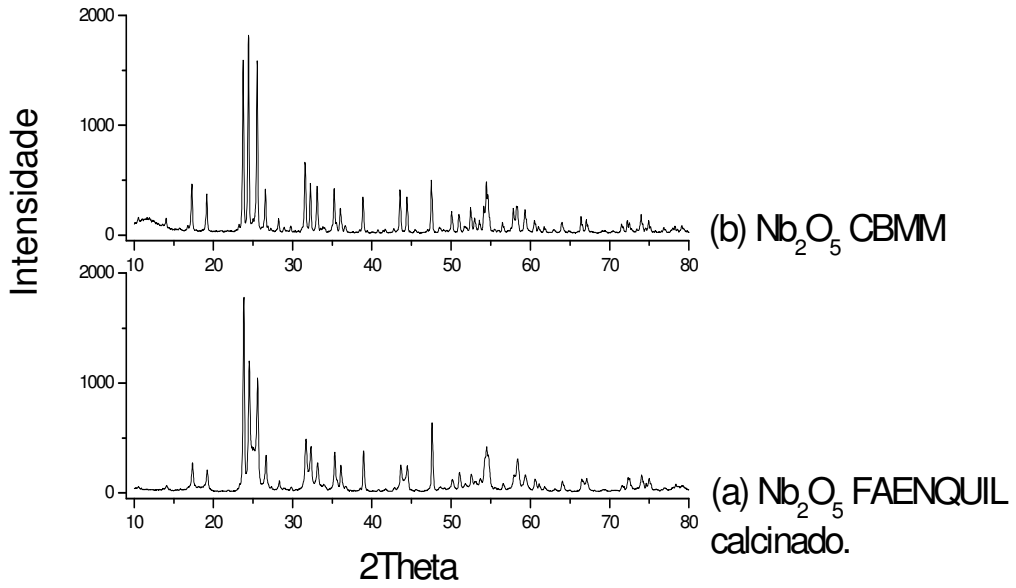

Figura 19 – Difratograma de Raios X do óxido de nióbio da FAENQUIL calcinado comparado com o óxido CBMM.

Figura 20 - Microscopia ótica do óxido de nióbio não calcinado

A distribuição do tamanho das partículas das misturas de Nb_2O_5 + Al subestequiométricas CB(-5), estequiométricas CB0, e superestequiométricas CB(+5) e CB(+10), com o óxido da CBMM, estão apresentadas nas figuras 21, 22, 23 e 24 respectivamente. Já as distribuições cumulativas desses pós estão listadas na tabela 7.

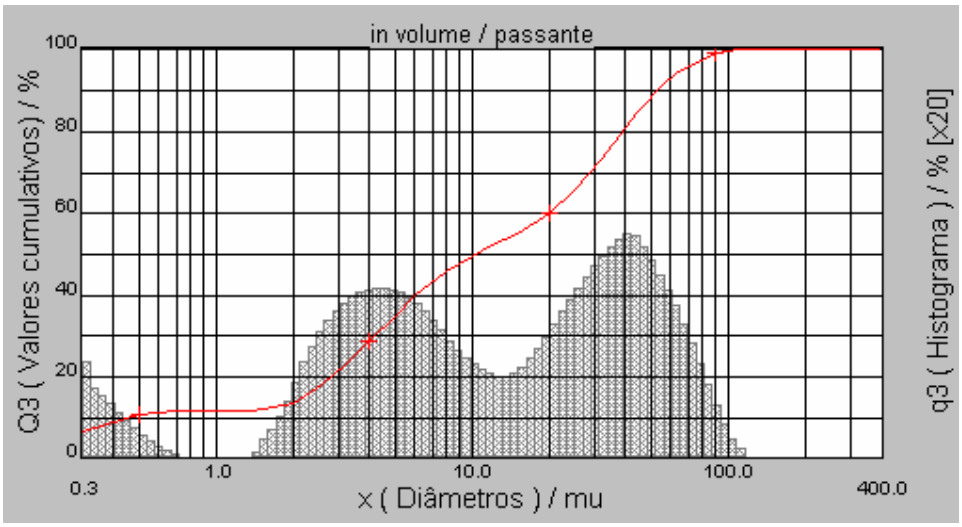

Figura 21 - Distribuição de tamanho das partículas CB(-5).

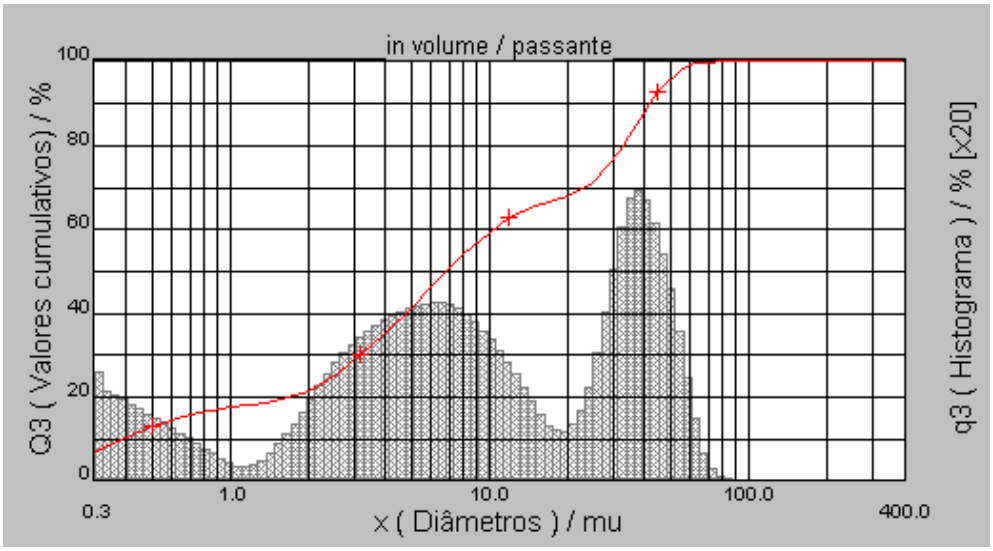

Figura 22 - Distribuição de tamanho das partículas CB0.

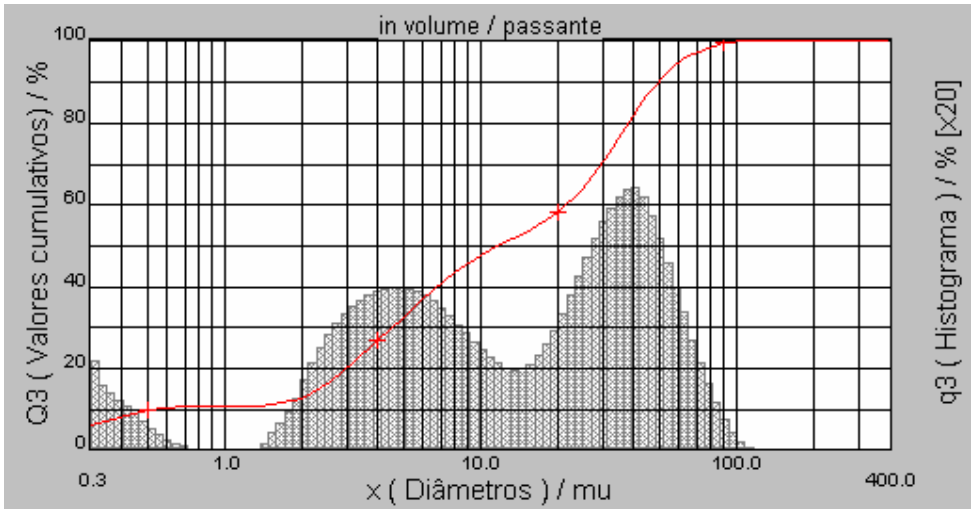

Figura 23 - Distribuição de tamanho das partículas CB(+5).

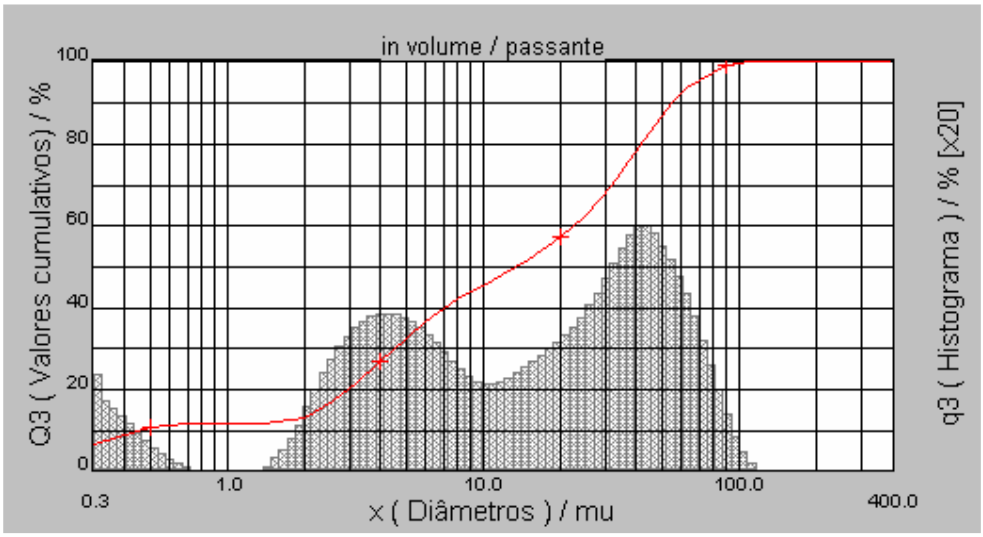

Figura 24 - Distribuição de tamanho das partículas CB(+10).

Tabela 7 – Distribuição cumulativa das misturas Nb2O5 + Al, Nb2O5 da CBMM

	CB(-5)	CB0	CB(+5)	CB(+10)
Diâmetro a 10%	0,45 μm	0,38 μm	0,49 μm	0,45 μm
Diâmetro a 50%	10,31 μm	6,92 μm	11,72 μm	13,53 μm
Diâmetro a 90%	53,36 μm	41,89 μm	50,02 μm	55,35 μm

Nota-se na tabela 7 que a mistura estequiométrica, CB0, apresenta os menores valores para D50, ou seja, até 50% das partículas apresenta diâmetro menor que 6,92 μm. Enquanto que porção superestequiométrica CB(+10) apresenta o maior valor para a mesma distribuição, 13,53 μm.

Foi realizada análise da difração de Raios X das misturas subestequiométricas, estequiométricas, e superesteqiométricas de Nb_2O_5 + Al com o óxido fornecido pela CBMM todas moídas por 6 horas no moinho planetário.

Através da análise pode-se observar a presença de fases bem definidas de Al e de Nb_2O_5. Os difratogramas estão apresentados na figura 25. Para o pico de Al (111) verifica-se uma diminuição de intensidade de 87,5% em relação ao original (figura 14), como é o caso da amostra CB(+10). Para os demais difratogramas as porcentagens de decréscimo para a mesma fase do alumínio nas misturas são 87,7 %; 89,2 % e 87,9 % respectivamente para CB(+5) CB0 e CB(-5).

Os difratogramas da Figura 25 indicam que os pós moídos mantêm sua estrutura cristalina inicial. Todavia, um pequeno alargamento dos picos de difração de ambas as fases foi detectado. Constata-se também que a fase dúctil (Al) da mistura de pós sofre maior alargamento, comparado com a fase frágil (Nb_2O_5). O alargamento dos picos de difração está relacionado ao aumento de tensão da rede cristalina do Al ou ao refino dos cristalitos do Nb_2O_5. Ele também pode ocorrer por contribuição de ambos os processos.

A moagem produz deformação da rede cristalina das misturas de pós. No caso da fase dúctil, o processo de deformação da rede é muito mais intenso que o observado na rede da fase frágil. Isso se deve, provavelmente, ao mecanismo de penetração da fase dura na fase dúctil, induzindo tensões.

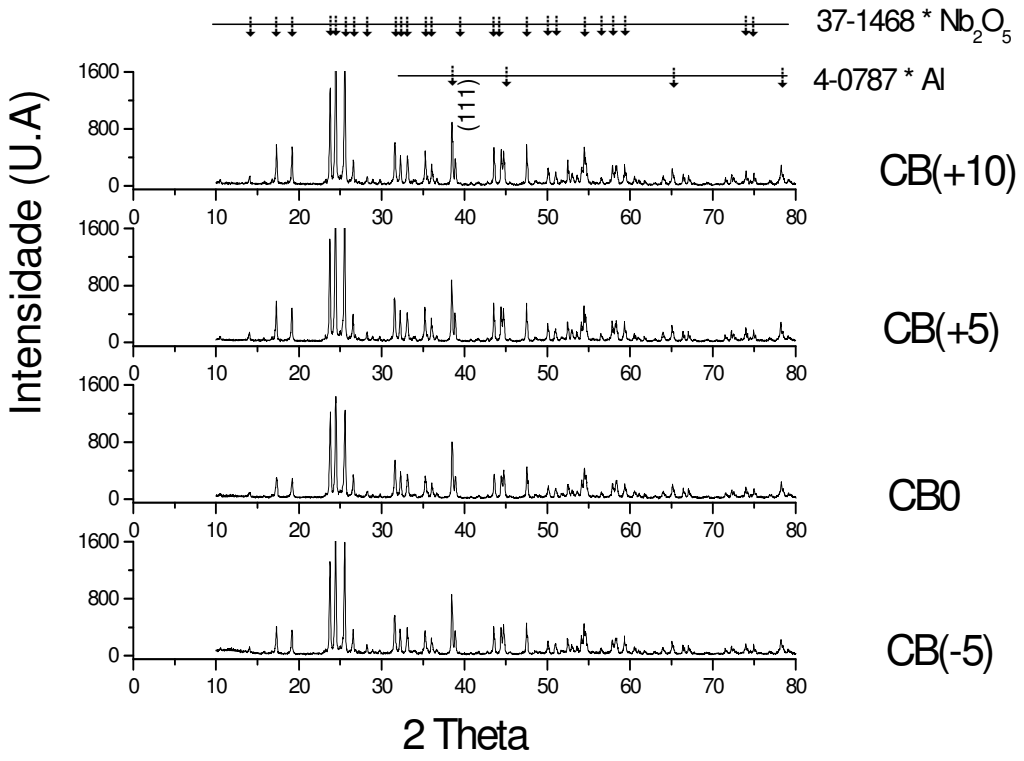

Figura 25 – Difratograma das misturas preparadas com o óxido da CBMM

4.2 – Medidas de temperatura no sistema catodo oco

Quando as amostras são imersas no plasma, o início da reação de redução é caracterizado pelo brilho intenso da amostra seguida de uma "explosão" característica. Nas amostras na forma de pó partes delas colidem contra as paredes laterais do catodo oco, enquanto outra parte permanece no fundo do catodo oco. As paredes laterais do catodo apresentam temperatura bem maior que a da base do porta amostra, fato exposto na figura 26 e 27.

Essas medidas de temperatura foram determinadas com dois termopares, um colocado no catodo através de um furo na parede lateral e o outro na base do porta amostra. Na figura 26 as medidas foram tomadas sem a presença de pó no interior do catodo para aquecimento até 600^0C, enquanto que na figura 27 foram tomadas medidas durante o processo de reação.

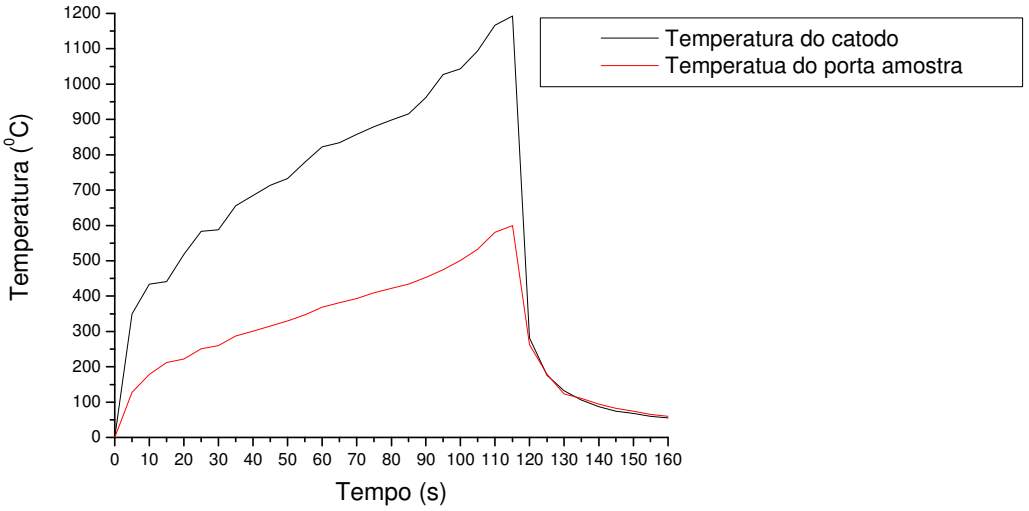

Figura 26 – Medida da temperatura de aquecimento/resfriamento do conjunto porta amostra-catodo (sem amostra)

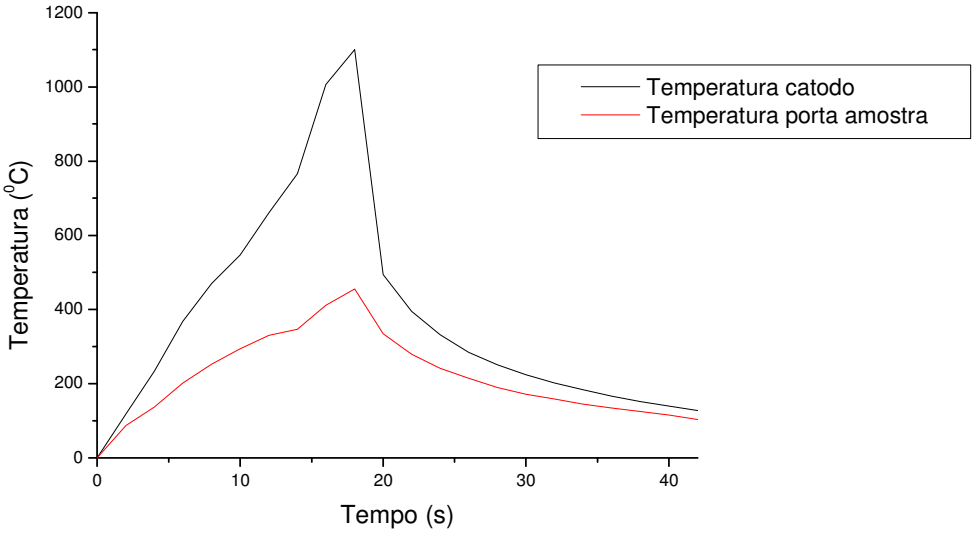

Figura 27 - Medida da temperatura de aquecimento/resfriamento do conjunto porta amostra-catodo (com amostra)

Nota-se pelas figuras anteriores, 26 e 27, que as partículas das amostras em pó que colidem na hora da reação com a parede lateral interna do catodo encontram uma superfície com temperatura com valor superior ao dobro da registrada na base do porta amostra. Essas partículas são aquelas que apresentam aspecto fundido e que são analisadas moídas e não moídas por DRX. Quando se desliga a fonte, após o término do processo de redução, a temperatura na parede do catodo cai bruscamente, bem mais que a temperatura do porta amostra. Já a porção que permanece no fundo base não apresenta aspecto fundido e está sujeita a uma temperatura menor.

4.3 - Análise da Difração de Raios X das amostras reduzidas

Está apresentada na figura 28 (A) o difratograma de raios X da mistura CB (+10) que permaneceu no porta amostra. Na Figura 28 (B) é apresentada o difratograma da mesma amostra, que sofreu um processo de moagem durante 5 minutos, fato que não ocorreu com a amostra da figura 28 (A). Na figura 29 está apresentado o Difratograma da porção reduzida que foi coletada da parte interna da parede do catodo. As partículas que colidem na parede do catodo são as que estão na superfície do material, portanto, são aquelas que receberam mais colisões e energia provenientes dos íons além de serem responsáveis pelo início da redução. Os íons provenientes do gás do plasma incidindo sobre a superfície das partículas iniciam uma onda de combustão, que irá propagar-se para o interior da amostra.

Nota-se na figura 28 que o excesso de Al não foi suficiente pra realizar uma completa redução do óxido de nióbio. Há presença de fases de Nb_2O_5 por reagir e também de Al. O processo de redução não foi suficiente para reduzir as fases de NbO e NbO_2 até a fase de Nb.

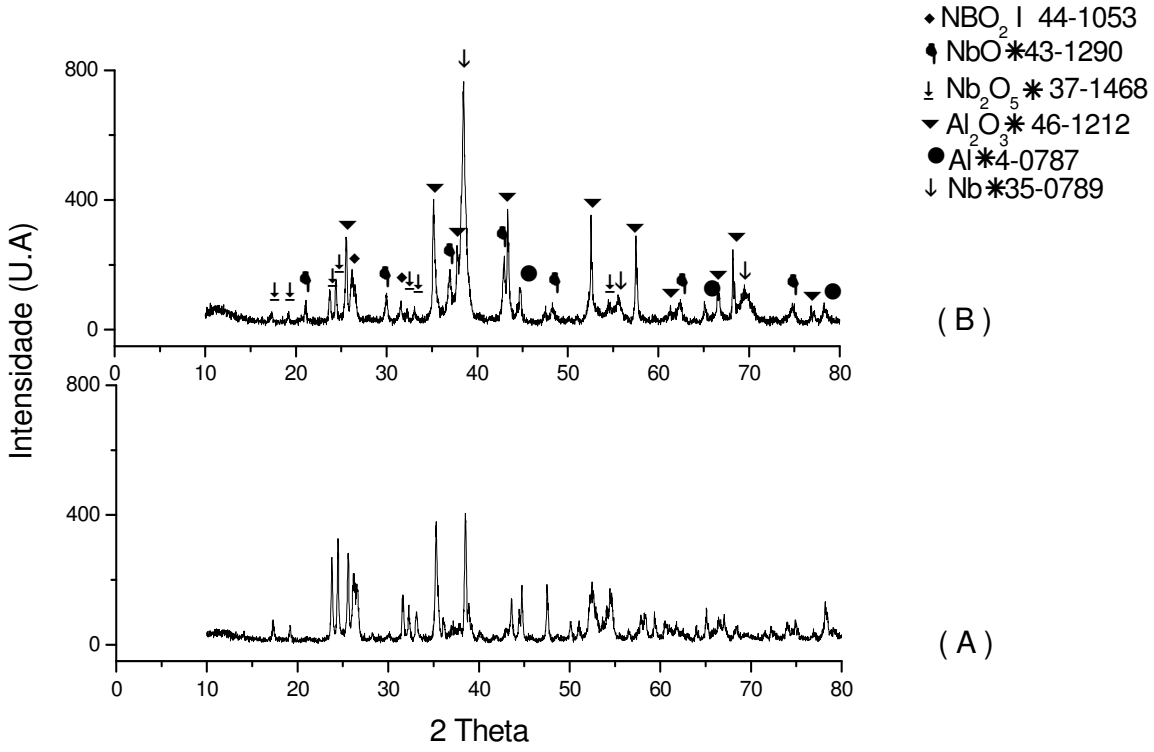

Figura 28 – Difratograma de Raios X da redução da amostra com excesso de 10% de Al CB(+10), material do porta amostra (P.A.). (A) sem moer e (B) moído no planetário por cinco minutos

Verifica-se na figura 29 uma maior intensidade nos picos formados de alumina e menor intensidade nos picos de NbO e NbO_2 quando comparado com a figura 28.

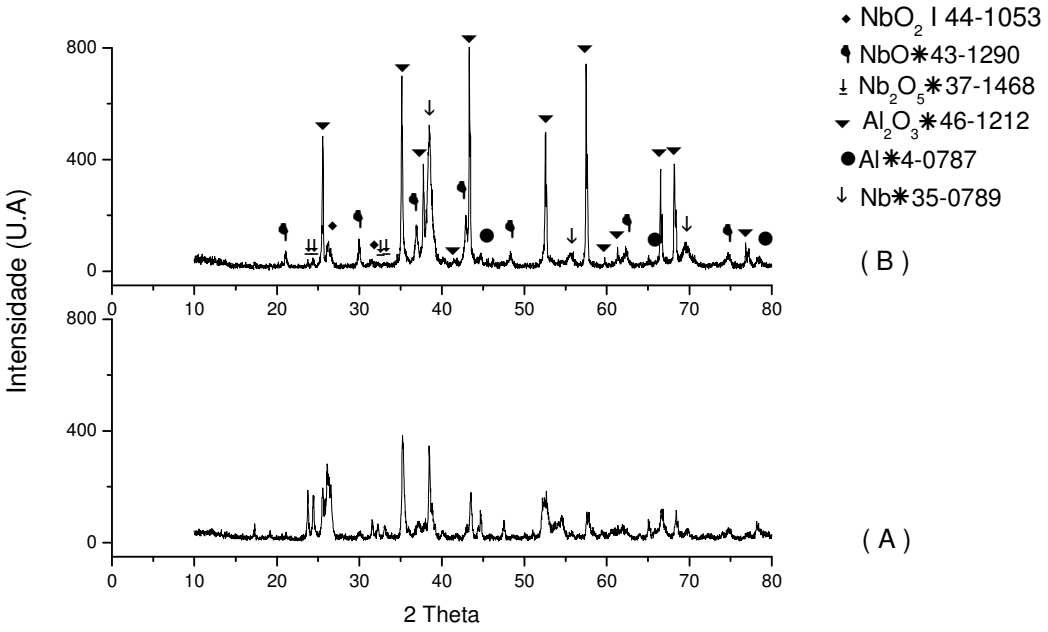

Figura 29 - Difratograma da redução da amostra com excesso de 10% de Al CB(+10), material do catodo, (A) não moído e (B) moído por cinco minutos.

Nota-se na figura 30, redução da amostra CB(+5), que há uma banda larga em cerca de 10 graus em (A), isto denota uma fase amorfa. A presença de uma fase amorfa pode denotar resfriamento muito rápido do material, não dando tempo para uma cristalização.

Percebe-se, também, que todo o alumínio foi utilizado no processo de redução e que não há fases de óxido de no material reduzido. Porém, há ainda fases de NbO e NbO_2.

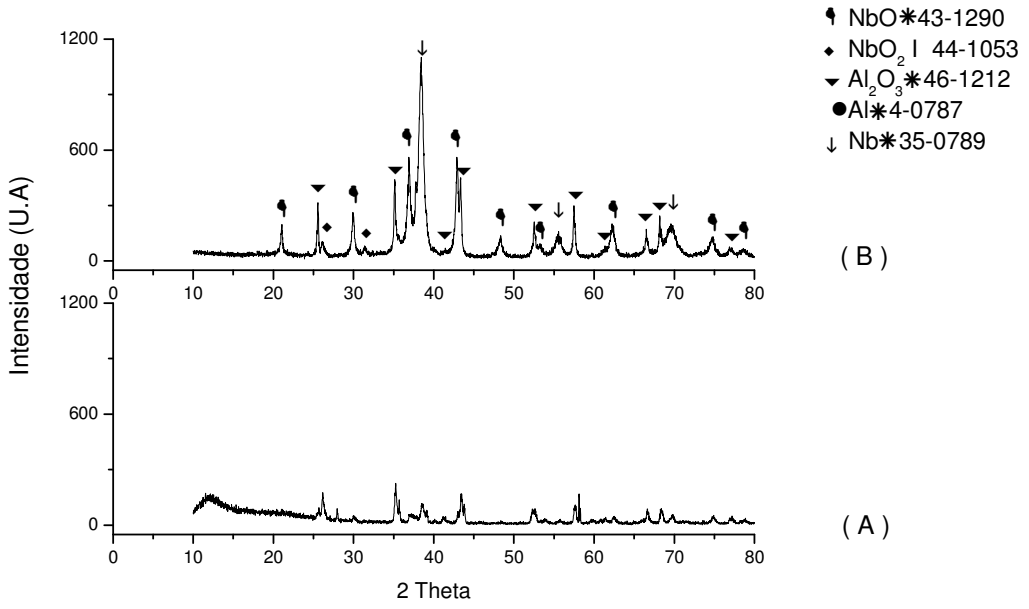

Figura 30 – Difratograma da amostra reduzida com excesso de +5% de Al CB(+5), (A) porção não moída e (B) porção moída

O conjunto dos três difratogramas anteriores (28, 29 e 30) deixa claro que a moagem provocou a cristalização do material reduzido.

O processo de aluminotermia ocorre por auto-combustão e para o caso da ignição a plasma, a propagação não ocorre necessariamente em todo o volume do material, mas nos volumes individuais das partículas. As partículas armazenam um alto nível de tensões residuais devido à característica explosiva da reação. Nesse tipo de reação, a pressão gerada pode ser da ordem de GPa. Isso dá um indicativo do quanto à rede cristalina das partículas pode está sob tensão após seu processamento.

Os resultados de DRX dos pós retirados da câmara de redução, Figuras 28 (A), 29(A) e 30(A), mostram um maior alargamento dos picos de difração, comparado com os picos de difração dos pós reduzidos e moídos por 5 minutos, figuras 28 (B), 29(B), e 30(B).

Uma explicação para tal fenômeno pode está no fato da moagem, neste caso, atuar aliviando as tensões resíduas das partículas em vez de produzir distorção na rede do material. É sabido que durante a moagem, as colisões entre as partículas e

as bolas causam fraturas e produz distorção da rede cristalina do material. Todavia, como as partículas reduzidas por ignição a plasma possuem um alto nível de tensões residuais armazenadas, a moagem das mesmas durante 5 minutos atua mais como um alívio de tensão. O processo de alívio de tensão se sobrepõe ao de distorção da rede, de forma que quando as partículas são fraturadas ocorre o alívio dessas tensões na estrutura cristalina do material.

Conseqüentemente, ocorre uma diminuição da largura dos picos de difração, fazendo com que uma maior intensidade dos picos seja detectada nesses pós, conforme visto nas Figuras 28, 29 e 30.

É mostrado na figura 31 e 32 o DRX das amostras reduzidas com quantidades estequiométricas CB0 e subestequiométricas CB(-5) de Al.

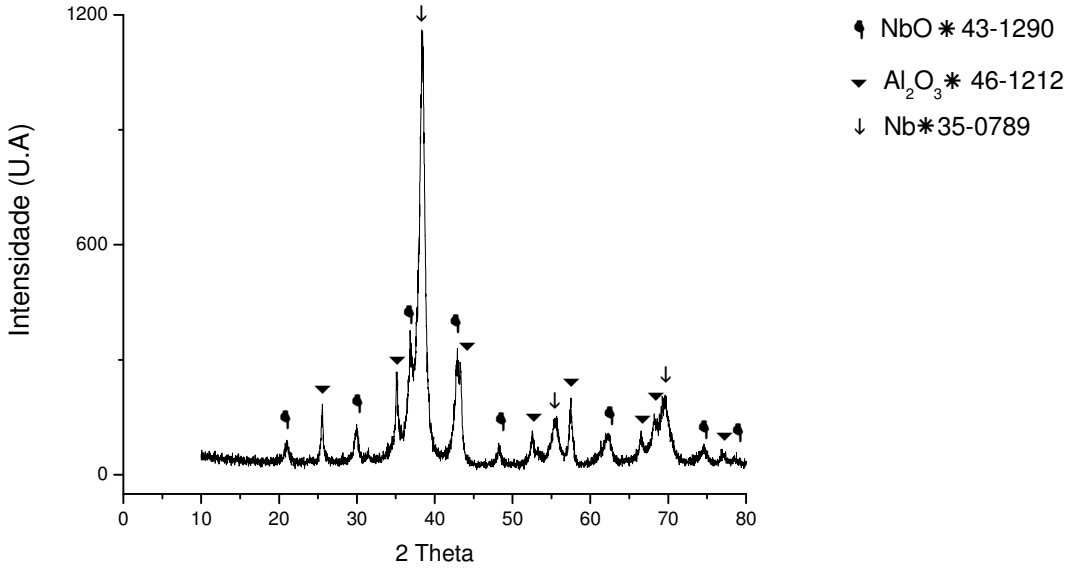

Figura 31 - Difratograma da amostra reduzida CB0, quantidades estequiométricas, raspado do interior do catodo e moído por cinco minutos.

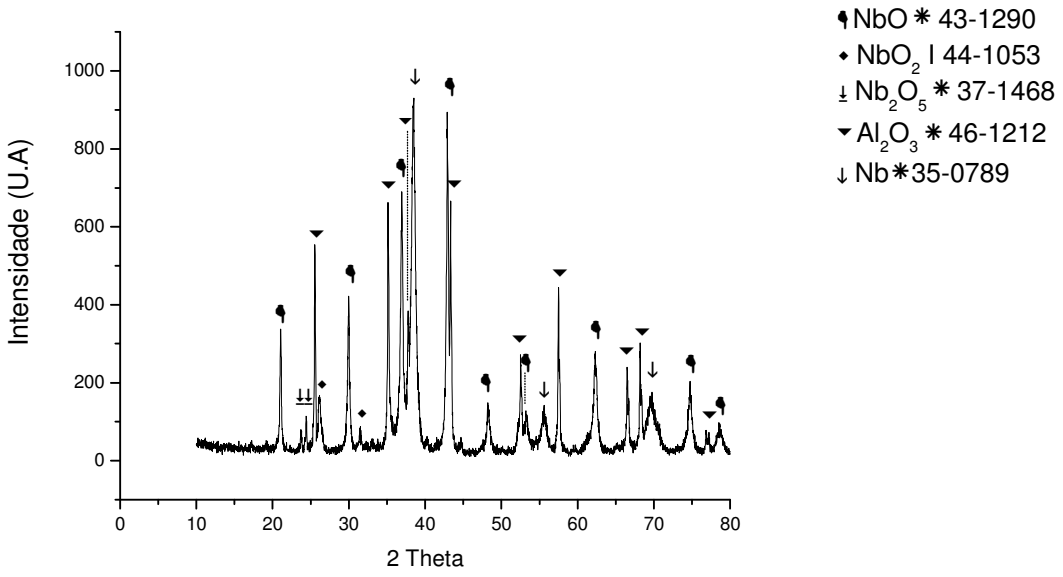

Figura 32 - Difratograma da amostra reduzida com -5% de Al CB(-5). Porção moída

Nos difratogramas das amostras reduzidas CB(+10), figuras 28 e 29, verifica-se a presença de fases de alumínio, devido ao excesso de 10 % além do valor estequiométrico. Já nas amostras CB(+5), CB0 e CB(-5), figuras 30, 31 e 32 respectivamente, não há indicação de fases de alumínio. Portanto, para esses últimos difratogramas todo o alumínio fornecido a reação foi consumido durante o processo de redução.

Na figura 33 são mostrados três espectros obtidos por difração de raios X dos pós de Nb_2O_5+Al preparados com óxido de nióbio da FAENQUIL não calcinado e, portanto, de baixa cristalinidade e os produtos da reação de redução utilizando quantidades estequiométricas e quantidades sub-estequiométricas de Al, FA0, FA(-5) e FA(–10). Como as amostras sofreram recristalização durante a redução aluminotérmica, os espectros possuem picos com maior intensidade. Esses apesar de possuírem diferentes quantidades estequiométricas de Al, apresentam espectros semelhantes. Exceto a amostra FA(-10), que possui picos com melhor definição, principalmente para picos do Nb.

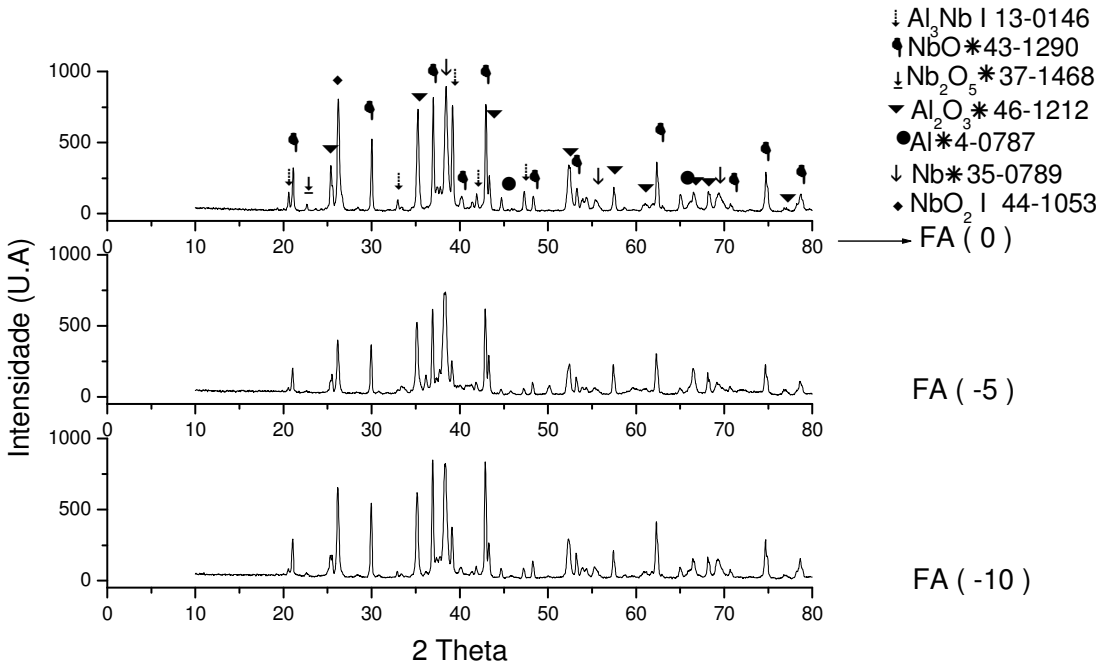

Figura 33 - Difratograma da amostra reduzida com óxido da FAENQUIL

Foi realizada uma análise por microscopia eletrônica das amostras FA(10) e FA(-5), usando elétrons retroespalhados (BSE), conforme apresentada nas figura 34 e 35, respectivamente. Nelas pode-se observar partículas dispersas de Nb, de tamanho nanométrico, sobre uma matriz de Al_2O_3+Nb, que reforça os resultados observados por difração de Raios X. Foi constatado, por análise EDS, que as partículas dispersas sobre a matriz são de nióbio.

Esses resultados confirmam a previsão da possibilidade de se obter partículas de tamanhos nanométricos a partir da reação individual das partículas Nb_2O_5+Al.

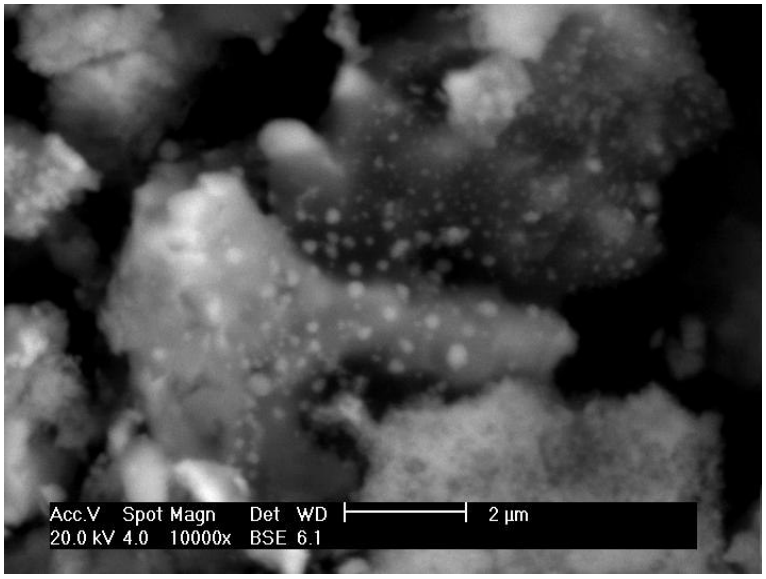

Figura 34 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra da amostra FA(-10)

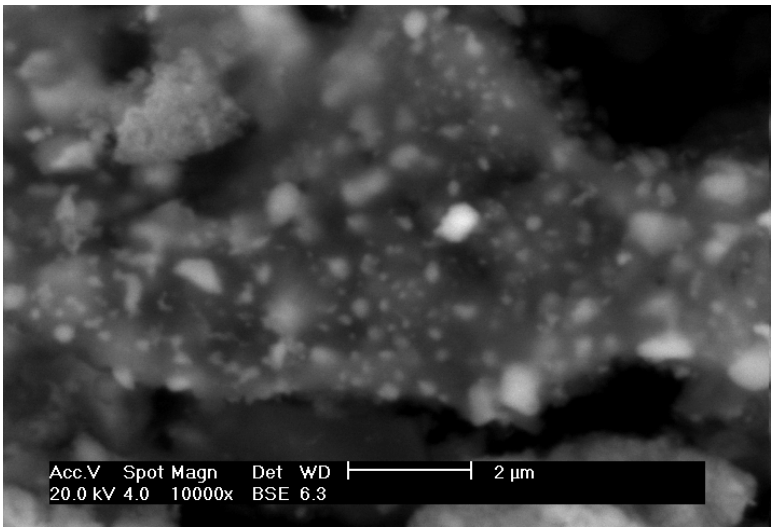

Figura 35 -Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra FA(-5)

Está apresentado nas figuras 36 e 37 a imagem por microscopia eletrônica usando elétrons retroespalhados (BSE) das amostras CB(+5) e CB(+10). Verifica-se, também, a presença de partículas nanométricas de nióbio.

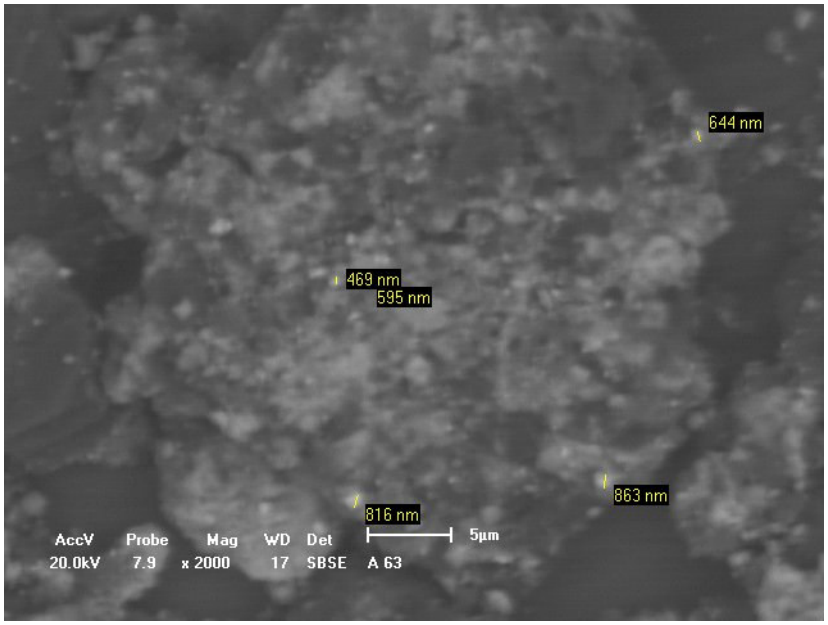

Figura 36 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra da amostra CB(+5), moída no planetário por 5 minutos

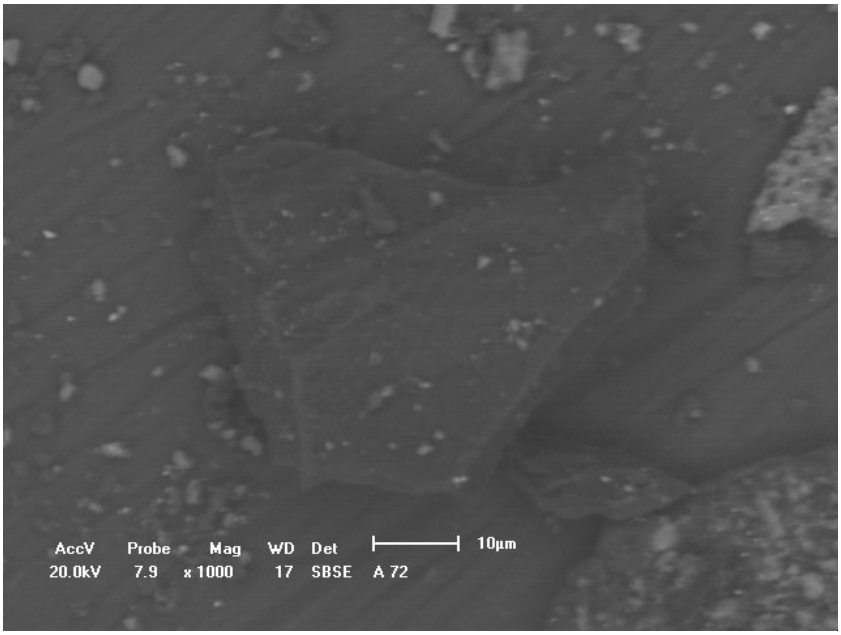

Figura 37 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra da amostra CB(+10), moída no planetário por 5 minutos

5. CONCLUSÕES

Esse trabalho apresenta os resultados da redução aluminotérmica do Nb_2O_5 produzido por ignição a plasma e o estudo da variação de alumínio na mistura para o melhor desempenho do processo de redução. Pode-se concluir, através da análise dos resultados obtidos que:

1. É possível reduzir partículas individualmente, através da ignição por plasma.

2. A facilidade de reduzir partículas individualmente permitiu a obtenção de partículas metálicas com tamanhos inferiores ao do óxido original.

3. A variação estequiométrica de Al não alterou significativamente os resultados das reações, sendo que foram detectadas fases desse elemento (Al) nas amostras com excesso +10% de Al.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar um estudo do efeito da moagem sobre o processo da redução aluminotérmica.

2. Estudar o efeito do fluxo de hidrogênio na redução do pentóxido de nióbio e comparar esse efeito com o gás argônio.

3. Desenvolver uma metodologia de separar a escória obtida na redução do nióbio

4. Aplicar esse método de redução a plasma a outros metais refratários.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED N. A. G., *Ion plating technology.* New York, Willey, 1987, 171.

ALVES Jr. C., *Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações.* EdUFRN, 2001.

ALVES Jr C., CASTELETTI L.C., RODRIGUES J.A., *Avaliação da nitretação por plasma em peças com pequenos furos.* Congresso anual da ABM, 48, RJ, 1993. Anais. SP, ABM, 1993. págs 49-57.

ALVES Jr., C., HAJEK V., SANTOS C.A., *Thermal behavior of supersolidus bronze powder compacts during heating by hollow cathode discharge.* Materials Science and Engineering A348 (2003) 84-89.

BABA M.,ONU Y.,SUZUKY R.O., *Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten $CaCl_2$.* Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005), 466–470.

BALKE C.W., *Trans. Electrochem. Soc., 85* (1944) 89.

BARANKOVA H., BARDOS L., *Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment.* Surface and Coatings Technology 146 –147 (2001) 486–490.

BERNARD F., CHARLOT F., GAFFET E., KLEIN D., NIEPCE J.C., *Acta Mater.*1999;47:619.

BOGAERTS A., NEYTS E., GIJBELS R., VAN DER MULLEN J.,*Gas discharge plasmas and their applications*. Spectrochimica Acta Part B, (2002).

BOOULOS M.I., *Thermal Plasma Processing.* IEEETransactions on Plasma Science, Vol 19,N^0 6,December 1991. pag. 1078-1089.

BORDIGNON P., STUART H., CARNEIRO T., TAGUSAGAWA S., HULKA K., *Nióbio, Usos e Usuário.* Disponível em: http://www.cbmm.com.br/portug/sources/uses/f_uses.htm. Acesso em 15 /01/2005.

BUDTZ-JORGENSEN C.V., BOTTIGER J., KRINGHOI P., *Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges.* Vacuum,2000.

BURCHAM L. J., DATKA J., I. WACHS E., J. Phys. Chem.B, 1999, 103, 6015.

CHAPMAN B. *Glow discharge of process – Sputtering and plasma etching.* New York. Willey International, 1980.

CHARLOT F, GAFFET E., ZEGHMATI B, BERNARD F, NIEPCE JC. *Mater Sci Eng.* 1999;A262:279.

CHUNG DS., ENOKI M., KISH T., *Micreostructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layred materials.* Science Technolgy of Advanced Materials.2002, 129-335.

CONTI R.A., *Interação metal-gás no refino de nióbio por feixe eletrônico.* Master Thesis, Instituto de Física, UNICAMP, Brazil,1987.

DAL, B.F., et al., *Low-temperature synthesis of niobium carbide and a mixed (niobium tungsten) carbide from metal-oxide polyacryonitrile composites by reduction.* Journal of Materiald. Chapman Hall LTD. 28,6657-6664,1993.

DARNELL J.R, YNTEMA L.F: *The Element Columbium and Its Coumpounds. In: Technology of Columbium (Niobium)* – Symposium on Columbium (Niobium) of the Electrothermics and Metallurgy. Division of the Eletrochemical Socirety. Washington D. C., May 15 – 16, 1958, p. 1 – 9.

DINIZ, R.F., *Principais recursos minerais do Rio Grande do Norte.* CDM – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do RN. 1993.

DNPM, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, Ministério das Minas e Energia, Sumário Mineral, 2002.

DOSAJ V., AKSARANAN C., MORRIS D.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 71(1975) 1083–1098.

ECKERT J.,*Niobium Coumpounds and alloys.* Int.J. of Refractory & Hard Materials 12 (1993-1994).335-340.

FISCHBACH H., Steel Res. 56 (1985) 365–368.

FLEISCHER R.L., FIELD R.F., DENIKE K.K., ZABALA R.J., *Metall Trans.* 1990; 21A:3063.

GAFFET E., CHARLOT F., BERNARD F., KLEIN D., NIEPCE J.C,. *Mater Sci Forum*, 269- 1998;272:379.

GAUTHIER V, JOSSE C, BERNARD F, GAFFET E., LARPIN J.P. *Mater Sci Eng* 1999;A265:117.

GAUTHIER V., BERNARD F., GAFFET E., JOSSE C., LARPIN J.P., *Mater Sci Eng* 1999;A272:334.

GAUTHIER V, JOSSUE C.,BERNARD F., GAFFET E., LARPIN L.P., *Synthesis of niobium aluminides using mechanical activated self- propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process.* Materials Science&Engineering, 1999,117-128.

GENTILE F.E., *Tecnologia do plasma aplicado a processos siderúrgicos*. 42^0 Congresso anual da ABM, 1987.

GUIMARÃES, J.R.C., *Nióbio um metal emergente*. Companhia brasileira de metalurgia e mineração (CBMM). Brasil: 1988, 145 –150.

HABASHI F., *Principles of Extractive Metallurgy*. New York, Gordon and Breach, v.3, 1986, p.19.

HANSEN R.C., RAMAN A., *Alloy chemistry of $\sigma(\alpha$-U)-related phases.III. σ-Phases with Non-Transition Elements*. Z. Metallkde.1970;61:115-20.

HORMANN M. *Production of high thermal conductivity niobium ion a technical scale for high frequency superconductivity*. Journal of the Less-Common Metals 1988;139:1-14.

HUDIS, M. *Study of ion-nitriding*. Journal of Applied Physics, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.

ISMAN, *Self-propagating high-temperature synthesis inorganic compounds.* In: ISMAN leaflet, Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Science, Chernogolovka, 1993.

KAMAT G.R., GUPTA C.K., *Met. Trans., 2* (1971) 2817.

KAMAT GR, GUPTA CK. *Open aluminothermic reduction of columbium (Nb) pentoxide and purifiation of the reduced metal*. Metallurgical Transactions 1971;2:2817-23.

KIM, T., and WOOLDRIDGE, M. S., *J. Am. Cer. Soc.* 2001,in press.

KOSTOGOROV, E. P., and DOROZHEVETS, I. N., *Intl. J.* SHS 1:33–39 (1992).

KRISHNAMURTHY N., *Preparation and decomposition of group IV and V refractory metal nitrides*. Ph.D. Dissertation, University of Bombay, 1991.

KRISHNAMURTY R., VENKATARAMANI R., GARG S.P., SUNDARAM C.V. *Studies on refining of niobium and tantalum metals and theiralloys*. In: Proceedings of the 10th Plansee Seminar, Reutte,Austria 1981;2:263-79.

KROLL, W.J., SCHLECHTEN,A.N – *Carbon and Metal Oxides in a Vacuum.* Jornal the Electrochemical Society. V.93. $N^0$6, pag247, New York,1948

LEE, K. O., COHEN, J. J., and BREZINSKY, K., *Proc.Combust.* Inst. 28 (2001), in press.

LIHRMAN J.M., CHERMANT J.L., AnnChimFr 1995;20:93.

LIMA B. B., RAMOS A.S., NUNES, C. A., CONTE R. A., *Ni-65 wt% Nb alloy by aluminothermic reduction process*, International Journal of Refractory & Hard Materials 18 (2000), 267-271.

LIU S., SUZUKI R.O, ONO K., J. *Alloys Compd*. 266 (1998) 247–254.

MAKINO A., *Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process.* Progress in Energy and Combustion Science 27, (2001), 1-74]

MERZHANOV AG, BOROVINSKAYA IP. DolkAkadNauk 1972;SSSR 204:366.

MERZHANOV A.G. *Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings*. In: Munir ZA,Holt JB, editors. Combustion and plasma synthesis of hightemperature materials, New York: VCH Publishers, 1990. p.1–53.

MORGNER H., M. NEUMANN S., STRAACH S., KRUG M, *Surf. Coat. Technol.* 108/109 (1- 3) (1998) 513-519

MORTIMER B., GRIEVSON P., JACK K.H., *Scandinavian journal of metallurgy.* 1972, 203-210.

MUNIR Z.A., *Ceram Bull* 1988;20:342.P4 milling machine.

MUNIR ZA, Anselmi-Tamburini U. Mater Sci Rep 1989;3:277.

OKABE T.H., SUZUKI R.O, OISHI T, ONO K, Tetsu-to-Hagané 77(1991) 93–99.

OKABE T.H., NAKAMURA M, UEKI T, OISHI T, ONO K, *Bull. Jpn. Inst.Met*. 31 (1992) 315–317.

OKABE T.H., OISHI T., ONO K., *J. Alloys Compd*. 184 (1992) 43–56.

ONO K, SUZUKI R.O, *Titanium Jpn* 50 (2) (2002) 105–108.

ONO K., SUZUKI R.O, *Mater. Jpn* 41 (2002) 28–31.

ONO K., SUZUKI R.O., *JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc*. 54 (2) (2002) 59–61.

PERRY G.S., MACDONALD L.G, *J. Nucl. Mater*. 130 (1985) 234–241.

RAIZER Y., *Gas discharge physics***.** 2ª Edição. Moscou, Ed. Springer, 1997.

ROSENQVIST T, editor. *Principles of extractive metallurgy*. Tokyo: McGraw-Hill, 1973.

ROSSNAGEL S. M., CUOMO J.J., WESTWOOD W.D, *Handbook of Plasma Processing technology: Fundaments, Etching, Deposition and Surface Interactions.* 1990, 138.

RUSET C., *The influence of pressures on tempereture uniformity on the plasma nitriding process. Heat reatment of metals***.** V3, 1991.

SANDIM H.R.Z., PINATTI D.G, BALDAN C.A., CONTE R.A, DAINESI C.R; NUNES C.A: *Processamento do Nióbio e Suas Ligas Via Redução Aluminotérmica e Posterior Fusão e Refino por Feixe Eletrônico.* In: Simpósio Anual da ACIESP Sobre Ciência e Tecnologia do Nióbio. São Paulo, 1995. Anais. São Paulo, FINEP / AIESP, 1995. pag. 1 – 9.

SHARMA I.G, CHAKRABORTY S.P., BOSE D.K., *Preparation of Carbon incorporated Nb-Al alloy and its subsequent conversion to pure niobium by electron beam melting.* Journal of Alloys and compound. 1996.

SHTESSEL, E. A., AND DOROZHEVETS, I. N., *Combust. Expl. Shock Waves* 26:52–59 (1990).

SHULZE K., *Refining of niobium.* In: Proceedings of the Status Seminar-Niobium Technology, Guaratinguetá, Brazil.1984;1:147-78.

SILVA M.A.M, MARTINELLI A.E. ALVES JR. C., NASCIMENTO R.M., TÁVORA M.P., VILAR C.D., *Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge*. Surface & Coatings Technology (2005)

SILVA, C.S., *Nióbio*. DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. 2001.

SPECIAL ISSUE. Gras, Ch, CHARLOT F., GAFFET E., BERNARD F.,Niepce, *JC Acta Mater* 1999;47:2113.

STAFFANSSON L.I, SICHEN D., *Scand. J. Metall*. 21 (1992) 165–171.

SUZUKI R.O, INOUE S., *Metall. Mater. Trans*. B 54(2) (2003) 277–285.

SUZUKI R.O., AIZAWA M., ONO K., *J. Alloys Compd*. 288 (1999) 173–182.

TSAI H., BOGY D.B., J*. Vac. Sci. Technol*. A 5 (1987) 3287

UENO M., URRUCHI W. M. I., JORGE A. O. C., OTANI C., MACIEL H.S.,*Esterilização de limas endodônticas com plasma de oxigênio.* Pesqui. Odontol. Bras., Set 2000, vol.14, n°3, p.205-208. Scielo Brasil - Scientific Electronic Library Online.

VARMA A., LEBRAT J-P. *Chem Engng Sci* 1992;47:2179.

VENKATARAMANI R., KRISHNAMURTHY N., GARG S.P., *In trends in Refractory Metals, Hard Metals, Special Materials and Their Technology*, Proc. Conf. 10th Plansee Seminar, Vol 2, Metallwerk Plansee, Reutte, 1981,pag.263.

VILAR C.D., *Estudo da molhabilidade da superfície de titânio oxidada em descarga por catodo oco.* Dissertação de Mestrado - PPGEM, UFRN, 2004.

WANG, L., WIXOM, M. R., AND THOMPSON, L. T., *J.Mater Sci.* 29:534–543 (1994).

WENZ D.A., JOHNSON I., WOLSON R.D., *J. Chem. Eng*. Data 14 (1969),250–252.

WILHELM H.A., SCHMIDT F.A., ELLIS T.G., *Columbium metal by the aluminothermic reduction of Cb2O5.* Journal of Metals 1966:1303-08.

XUE, H., AND MUNIR, Z. A., *Int. J. SHS* 5:229–237 (1996).

ZHANG M.X., CHANG Y.A., *Phase diagrams of Ti-Al-C, Ti-Y-O,Nb-Y-O, and Nb-Al-O at 1100℃.* Journal of Phase Equilibria.1994;15:470-72.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo